



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 161966

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

(21) Patentsøknad nr. **842803**
(22) Inngivelsesdag 10.07.84
(24) Løpedag 10.07.84
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **SAINT-GOBAIN VITRAGE,**
"Les Miroirs", 18 Avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie, Frankrike.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 14.01.85
(44) Utlegningsdag 10.07.89
(72) Oppfinner JEAN-LOUIS BRAVET, Thourotte,
DANIEL COLMON, Thourotte,
GERARD DAUDE, Villeneuve d'Oron,
MICHEL-JEAN MONCHEAUX, Chalon sur
Saone, Frankrike.

(74) Fullmektig Siv.ing. Jan E. Helgerud,
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 11.07.83, FR, nr. 8311508.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **TRANSPARENT PLASTPLATE MED HØY OPTISK KVALITET.**

(57) Sammendrag Oppfinnelsen vedrører en transparent plate av plast-
materiale med høy optisk kvalitet.

Platen ifølge oppfinnelsen omfatter et belegg med energiabsorberende egenskaper dannet av et polyuretan og fremstilt ved reaktiv støpning på et plant, horisontalt underlag fra en reaksjonsblanding som består av en isocyanatforbindelse med en viskositet på mindre enn 5000 cP ved +40°C og en polyolforbindelse, hvor isocyanatforbindelsen omfatter minst et alifatisk eller sykloalifatisk diisocyanat eller en isocyanatprepolymer, polyolforbindelsen omfatter minst en lang, difunksjonell polyol med molekylvekt mellom 500 og 4000 og minst en kort diol som virker som kjedeforlengningsmiddel.

Platen kan benyttes for lagdelte vinduer spesielt i frontruter for biler.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 147645, 154305.

Foreliggende oppfinnelse angår en transparent plate av plastmateriale med høy optisk kvalitet som kan benyttes alene eller sammen med andre materialer, spesielt ved fremstilling av laminerte vinduer som omfatter en glassplate og minst et sjikt av plastmateriale, for eksempel til frontruter i kjøretøyer, hvor platen og plastmaterialet samtidig har energiabsorberende egenskaper og motstandsevne mot riper og skraper.

Plastmateriale som kan benyttes i laminerte vinduer er allerede beskrevet. I FR-PS 2 398 606 beskrives en rute som omfatter to lag, nemlig et sjikt av termoplastisk materiale som i laminerte vinduer omfatter en enkel glassplate, og et mellomsjikt som har energiabsorberende egenskaper og et belegg av termoherdende materialer som har antiripe- og selvhelende egenskaper.

Det mellomsjiktet har energiabsorberende egenskaper og er et termoplastisk polyuretan fremstilt fra minst et alifatisk diisocyanat og minst en polyesterdiol eller polyeterdiol hvor forholdet NCO-grupper : OH-grupper fortrinnsvis ligger mellom 0,8 og 0,9. Et vindu som benytter en slik lagdeling har gode optiske egenskaper og forbindelsen mellom elementene er god under varierende temperatur og fuktighetsbetingelser, men de biomekaniske egenskaper i vinduet og spesielt motstanden mot støt er ikke fullstendig tilfredsstillende.

Man kjenner videre fra EP-PS 0 054 491 en plate med to lag som kan benyttes for fremstilling av et vindu med en struktur som beskrevet ovenfor, og hvor mellomsjiktet har energiabsorberende egenskaper og er fremstilt på basis av en polyuretan-polyureaforbindelse med lineær struktur og et innhold av ureagrupper på mellom 1 og 20 vekt-%, hvor denne polyuretan-polyureaforbindelse er reaksjonsproduktet av en forpolymer, fremstilt av en polyolforbindelse og et overskudd av en isocyanatforbindelse, med minst ett diamin. Dette mellomsjiktet som har energiabsorberende egenskaper er fremstilt

161966

2

ved ekstrudering av en polyuretan-polyureaharpiks eller ved støping av en oppløsning av harpiksen og fordampning av oppløsningsmidlene, noe som i dette tilfellet som vanlig gjør det nødvendig med flere, etterfølgende operasjoner.

5

Når det gjelder ekstruderingen er det nødvendig på forhånd å fremstille den harpiks som skal ekstruderes.

10

For å få den nødvendige optiske kvalitet, er det nødvendig å "etterbehandle" platen. Den optiske kvaliteten man oppnår holder seg ellers vanligvis ikke over tid fordi plastmaterialet beholder spor av fremstillingsmetoden og fordi den optiske kvalitet man får ved "etterbehandling" avtar over tid.

15

Ekstrudering av sjiktet med energiabsorberende egenskaper gir videre problemer ved montering av vinduet.

20

I det tilfellet hvor man støper en oppløsning er det likeledes nødvendig å foreta en syntese på forhånd av harpiksen. Det skal deretter oppløses i et oppløsningsmiddel hvoretter oppløsningen skal helle ut og oppløsningsmidlet skal fordampe gjentatte ganger for fremstilling av et belegg med en tykkelse som er forenelig med den ønskede, energiabsorberende. Fordampningen av oppløsningsmidlet reiser ytterligere et problem.

25

30

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en transparent plastplate med høy optisk kvalitet, omfattende et sjikt med energiabsorberende egenskaper, basert på et polyuretan, der sjiktet ved en tykkelse på 0,5 mm oppviser en flytgrense σ_y ved -20°C på mindre eller lik 3 daN/mm^2 , en bruddgrense σ_R ved $+40^\circ\text{C}$ på over eller lik 2 daN/mm^2 , en bruddforlengelse ϵ_R ved $+20^\circ\text{C}$ mellom 250 og 400%, en rivemotstandsevne R_a ved $+20^\circ\text{C}$ lik eller over 9 daN/mm , og denne plastplate karakteriseres ved at det energiabsorberende sjikt i det vesentlige er tildannet av et polyuretan oppnådd

35

ved reaktiv støping på en horisonalbærer, av en reaksjonsblanding av en isocyanatkomponent med en viskositet under 500 Pa.s ved 40°C og en polyolbestanddel, idet isocyanatbestanddelen omfatter minst et alifatisk eller cykloalifatisk diisocyanat eller en isocyanatforpolymer, hvorved isocyanatbestanddelen inneholder ureafunksjonene, idet ureamengden kan gå opp i 10% av den totale isocyanatbestanddel og mengden urea fortrinnsvis ligger mellom 5 og 7%, og der polyolbestanddelen omfatter minst en difunksjonell polyol med en molekylvekt mellom 500 og 4000, og minst en kort diol som kjedeforlenger, hvorved forholdet mellom isocyanat:hydroksylgruppene er 1 og forholdet mellom de forskjellige polyoler velges slik at antallet hydroksyekvivalentgrupperinger fra den korte diol utgjør 20 til 70% av de totale hydroksylgrupperinger.

Forholdet mellom forbindelsene i polyuretaner velges slik at man fortrinnsvis får et støkiometrisk likevektssystem, det vil si at forholde mellom NCO-grupper som finnes på diisocyanatforbindelsen og OH-grupper som finnes på polyolforbindelsen, det vil si både lange og korte dioler er i størrelsesorden 1. Når forholdet NCO:OH er mindre enn 1, vil de mekaniske egenskaper man ønsker avta etter hvert som forholdet avtar og resultatene blir raskt mindre tilfredsstillende. Når alle forbindelsene i polyuretanet er difunksjonelle, vil den nedre grense for forholdet NCO:OH for å få tilfredsstillende mekaniske egenskaper ligge på ca. 0,9. Når en av forbindelsene er minst trifunksjonell, kan denne nedre grense senkes til ca. 0,8. Når forholdet NCO:OH er større enn 1, vil visse av de mekaniske egenskaper man ønsker i belegget som fremstilles ved reaktiv støping økes etter hvert som forholdet øker, for eksempel vil sjiktet bli stivere, men siden prisen på isocyanatforbindelsen er høyere enn for polyolforbindelsen, vil et valg på forholdet mellom NCO:OH på ca. 1 være et godt kompromiss mellom de tilveiebragte egenskaper og omkostninger.

161966

4

Forholdet lang polyol : kort polyol kan variere som en funksjon av de ønskede egenskaper og også forholdet mellom ekvivalente grupper, men antall OH-grupper som skriver seg fra kort diol vil vanligvis utgjøre 20-70% av de totale ekvivalente grupper i blandingen som utgjør polyolforbindelsen i det tilfellet hvor forholdet NCO-grupper : OH-grupper er ca. 1. Når man øker andelen kort diol, vil sjiktet bli hardere og man øker vanligvis elastisitetens modulen.

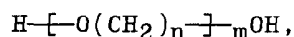
De diisocyanater som benyttes i oppfinnelsen velges spesielt blant følgende difunksjonelle, alifatiske isocyanater: heksametylendiisocyanat (HMDI), 2,2,4-trimetyl-1,6-heksandiisocyanat (TMDI), bis-4-isocyanatocykloheksylmetan ("Hylene W"), bis-3-metyl-4-isocyanatocykloheksylmetan, 2,2-bis-(4-isocyanatocykloheksyl)propan, 3-isocyanatometyl-3,5,5-trimetylcykloheksylisocyanat (IPDI), m-xylylendiisocyanat (XDI), m- og p-tetrametylxylylendiisocyanat (m- og p-TMXDI), trans-cykloheksan-1,4-diisocyanat (CHDI), 1,3-(diisocyanatometyl)cykloheksan (hydrogenert XDI).

Man benytter fortrinnsvis IPDI, spesielt på grunn av prisen.

Ved utførelsen av oppfinnelsen benyttes en isocyanatforbindelse som inneholder ureafunksjoner. Disse ureafunksjonene forbedrer visse mekaniske egenskaper i sjiktet. Ureainnholdet kan representere opptil 10 vekt-% av den totale isocyanatforbindelse med ureafunksjoner. Ureainnholdet ligger fortrinnsvis på mellom 5 og 7 vekt-% av forbindelsen. Av de grunner som er nevnt foran benyttes fortrinnsvis 3-isocyanatometyl-3,5,5-trimetylcykloheksylisocyanat med ureafunksjoner (IPDI og derivater).

De lange polyoler velges blant polyeterdioler eller polyesterdioler med molekylvekt 500-4000; polyesterdiolene er forestringsprodukter av en disyre som adipinsyre, ravsyre, azelainsyre, sebacinsyre, o-ftalsyre og en diol som etylen-

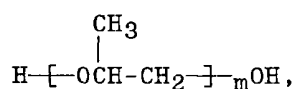
glykol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-heksandiol, hvor polyeterdioler med den generelle formel



5

hvor $n = 2-6$; m er slik at molekylvekten ligger i intervallet 500-4000 eller polyeterdiol med den generelle formel

10



hvor m er slik at molekylvekten vanligvis ligger i området 500-4000. Man kan likeledes benytte polykaprolaktondioler.

15

Man benytter fortrinnsvis polytetrametylenglykol ($n = 4$) med molekylvekt 1000.

20

25

30

Kjedeforlengningsmidlene er korte dioler med molekylvekt på mindre enn 300 og fortrinnsvis mindre enn 150, for eksempel etylenglykol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-butandiol, 2,2-dimetyl-1,3-propandiol (neopentylglykol), 1,5-pentandiol, 1,6-heksandiol, 1,8-oktandiol, 1,10-dekandiol, 1,12-dodekandiol, cykloheksandimetanol, bisfenol A, 2-metyl-2,4-pentandiol, 3-metyl-2,4-pentandiol, 2-etyl-1,3-heksandiol, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol, dietylenglykol, trietylenglykol, tetraetylenglykol, 2-butyn-1,4-diol-1,4-butendiol og decyndiol som kan være substituert og/eller eterifisert, hydrokinon-bis-hydroksyetyleter, bisfenol A som kan være foretret med 2 eller 4 propylenoksydgrupper og dimetylolproponinsyre. Vanligvis er det slik at desto mer kort diol, desto hardere sjikt.

35

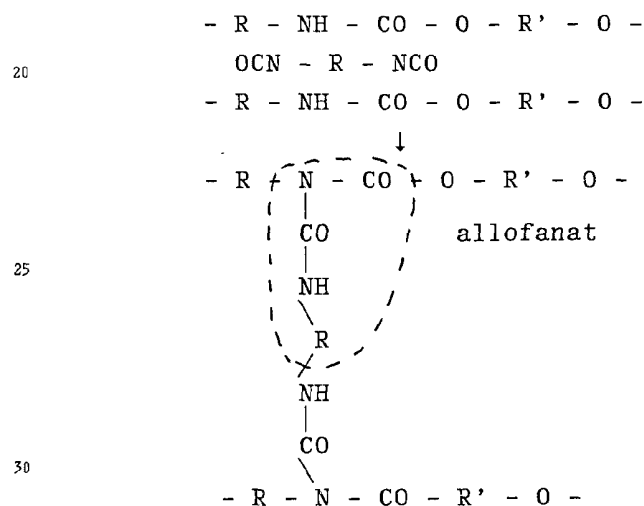
Man benytter vanligvis 1,4-butandiol som et godt kompromiss for å få et sjikt som ikke er for hardt, ikke for mykt og som er det man søker ved denne type anvendelse som energi-absorbator.

161966

6

Et av trekkene ved sjiktet er energiabsorberende egenskaper som man oppnår ved reaktiv støping på et plant, horisontalt underlag. Denne reaktive støping som allerede er beskrevet for eksempel i FR-PS 2 442 128 for å fremstille et sjikt av 5 termoherdende polyuretan fra en blanding av trifunksjonelle forbindelser gir, på en forbausende måte ifølge oppfinnelsen når man benytter difunksjonelle forbindelser, et sjikt som ikke er fullstendig termoplastisk når forholdet NCO:OH stort sett er lik 1.

10 Den reaktive støping forutsetter en reaksjon eller rask polymerisering for at sjiktet skal dannes under tidsrom som er forenelige med industriell fremstilling. Dette gjør det nødvendig med en høy temperatur, i størrelsesorden ca. 100- 15 140°C, og ved denne temperaturen finner det sted sekundære forgreningsreaksjoner hvor det for eksempel dannes allofanat- og/eller biuretgrupper mellom uretanjedene som:



eller

35

161966

8

med funksjonalitet mellom 2 og 3. Tilsetningen av en polyol med funksjonalitet større enn 2 gir ytterligere broforbindelser mellom polyuretankjeden og kan således ytterligere forbedre bindingen i sjiktet.

5

Forholdet mellom lang polyol, kort polyol og eventuelt polyol med funksjonalitet større enn 2 kan variere etter de ønskede egenskaper. Man velger vanligvis forholdene slik at hydroksylekvivalenten i lang polyol utgjør mellom 0,30 og 0,45 ekvivalenter, kort diol mellom 0,2 og 0,7 ekvivalenter og polyol med funksjonalitet større enn 2 ca. 0 til 0,35 ekvivalenter. Under disse betingelser har sjiktet følgende mekaniske egenskaper, målt etter AFNOR/NFT standard 46 002, 51 034 og 54 108:

10

15

- belastning til flytgrensen σ_t ved -20°C mindre eller tilsvarende 3 daN/mm^2 ,
- belastning til brudd σ_R ved $+40^\circ\text{C}$ større eller tilsvarende 2 daN/mm^2 ,
- forlengelse til brudd ϵ_R ved $+20^\circ\text{C}$ mellom 250 og 500%,
- motstand mot begynnende oppriving R_a ved $+20^\circ\text{C}$ større eller tilsvarende 9 daN/mm tykkelse.

20

Man kan fremstille sjiktet ved å erstatte en del av polyolforbindelsen med et aktivt hydrogenholdig produkt som et amin.

25

Ifølge en utførelse av sjiktet av plastmateriale kan isocyanatforbindelsen inneholde, innenfor begrensede andeler, for eksempel mindre enn 15% av HNCO-ekvivalentene, minst et triisocyanat som et isocyanatbiuret eller et triisocyanurat.

30

Ifølge oppfinnelsen dannes platen av et enkelt sjikt som beskrevet foran. Dette sjikt har i tillegg til energiabsorberende egenskaper som angitt foran, egenskaper som gir motstand mot riper og skraping som gjør at det kan benyttes som yttersjikt. Det har således en motstand mot riping på mer

35

enn 20 g hvor verdien måles etter den fremgangsmåte som er beskrevet nedenfor, en motstand mot skraping med en skarphetssvariasjon på mindre enn 4% hvor verdien måles etter en prøve som er beskrevet nedenfor.

5 For å omfatte alle funksjoner som kreves, har sjiktet en tykkelse som vanligvis er større enn 0,4 mm og fortrinnsvis større enn 0,5 mm.

10 I tillegg omfatter platen ifølge oppfinnelsen et sjikt av selvhelende plastmateriale som er motstandsdyktig mot riper og skraper.

15 Det selvhelende sjikt er for eksempel det som er beskrevet i FR-PS 2 187 719 og 2 251 608. Dette selvhelende sjikt har under normale temperaturbetingelser en høy evne til elastisk deformering, en liten elastisitetsmodul mindre enn 2000 daN/cm² og fortrinnsvis mindre enn 200 daN/cm², og en forlengelse til brudd på mer enn 60% med mindre enn 2% plastisk deformering og fortrinnsvis en forlengelse til brudd
20 på mer enn 100% med mindre enn 1% plastisk deformering. De foretrukne sjikt av denne type er termoherdende polyuretaner med en elastisitetsmodul på ca. 25-200 daN/cm² og en forlengelse på mellom 100 og 200% med mindre enn 1% plastisk
25 deformering.

Eksempler på monomerer som passer for fremstilling av termoherdende polyuretaner er på den ene side alifatiske, difunksjonelle isocyanater som 1,6-heksandiisocyanat, 2,2,4-
30 trimetyl-1,6-heksandiisocyanat, 2,4,4-trimetyl-1,6-heksandiisocyanat, 1,3-bis-(isocyanatometyl)benzen, bis(4-isocyanatocykloheksyl)metan, bis(3-metyl-4-isocyanatocykloheksyl)metan, 2,2-bis(4-isocyanatocykloheksyl)propan og 3-isocyanatometyl-3,5,5-trimetylcykloheksylisocyanat og
35 likeledes biureter, isocyanurater og forpolymerer av disse forbindelser med en funksjonalitet på 3 og på den annen side polyfunksjonelle polyoler, for eksempel forgrenede polyoler

161966

10

som polyesterpolyoler og polyeterpolyoler fremstilt ved reaksjon mellom polyfunksjonelle alkoholer og spesielt 1,2,3-propantriol(glyserol), 2,2-bis(hydroksymetyl)-1-propanol-(trimetyloletan), 2,2-bis(hydroksymetyl)-1-butanol(trimetylolpropan), 1,2,4-butantriol, 1,2,6-heksantriol, 2,2-bis(hydroksymetyl)-1,3-propandiol(pentaerytritol) og 1,2,3,4,5,6-heksanheksol(sorbitol) med alifatiske disyrer som malonsyre, ravsyre, glutarinsyre, adipinsyre, suberinsyre og sebacinsyre og med cycliske etre som etylenoksyd, 1,2-propylenoksyd og tetrahydrofuran.

Molekylvekten for de forgrenede polyoler er fortrinnsvis mellom 250 og 4000, fortrinnsvis mellom 450 og 2000. Blandinger av forskjellige polyisocyanater og monomere polyoler kan benyttes. En spesielt foretrukket termoherdet polyuretan er den er beskrevet i FR-PS 2 251 608.

Videre er bindingen mellom dette sjiktet og glassplaten større enn ca. 2 daN/5 cm hvor denne verdien måles ved en skrelletest som er beskrevet nedenfor. Denne bindingskraften bør imidlertid ikke være for høy når man benytter et energiabsorberende sjikt med en relativt liten tykkelse i nærheten av den nedre grense på ca. 0,4 mm.

Sjiktet med energiabsorberende egenskaper kan inneholde forskjellige tilsetningsstoffer som generelt tjener til å lette fremstillingen ved reaktiv støping eller som videre kan forbedre egenskapene.

Det kan inneholde en katalysator, for eksempel en tin-katalysator som tinndibutyldilaurat, tributyltinnoksyd, tinnoktoat, en organokvikksølvkatalysator som for eksempel kvikksølvfenylester, en aminkatalysator som for eksempel diazabicyklo-(2,2,2)-oktan eller 1,8-diazabicyklo-(5,4,0)-1-decen-7.

161966

11

Sjiktet kan inneholde en stabilisator som bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebacat som er et fenolisk, anti-oksyderende middel.

5 Sjiktet kan likeledes inneholde et dekkmiddel som en silikonharpiks, en fluoralkylert ester eller en akrylharpiks.

For å fremstille platen med to sjikt kan man gå frem på følgende måte:

10 Man fremstiller først det første sjikt som enten kan være et klebende sjikt med energiabsorberende egenskaper (EA-sjikt) eller et sjikt av selvhelende plastmateriale for indre beskyttelse (IB-sjikt), fremstilt hovedsakelig av en
15 termoherdende polyuretan. På dette første sjikt dannes det annet sjikt.

Man kan således fremstille først et sjikt av termoherdende polyuretan ved støping av en blanding av forbindelsene på et
20 støpeunderlag. Etter polymerisering av monomere og dannelse av det termoherdende sjikt med en tykkelse som kan variere mellom 0,1 og 0,8 mm, støpes reaksjonsblandingen av forbindelser som gir et sjikt med energiabsorberende egenskaper.

25 Man kan også gå frem på motsatt måte, det vil si først å danne et sjikt med energiabsorberende egenskaper (EA-sjikt).

For å fremstille et laminert vindu benyttes platen med ett eller to sjikt ifølge oppfinnelsen, man setter sammen
30 elementene under anvendelse av trykk, for eksempel ved pressing mellom valsene i en kalender og under påvirkning av varme.

Det er mulig å forbedre forbindelsene mellom elementene ved å
35 underkaste det laminerte vindu en autoklavcyklus, for eksempel en time ved temperatur mellom 100 og 140°C under et trykk på 3 til 15 bar, eller ved en tørkecyklus.

161966

12

Eksempler på fremstilling av en plate ifølge oppfinnelsen og laminerte vinduer som benytter platen er beskrevet nedenfor.

Eksempel 1

5 På et underlag av bevegelig glass som fremføres kontinuerlig, og belagt med et skillemiddel som for eksempel kan være de som er beskrevet i FR-PS 2 383 000, nemlig et modifisert addisjonsprodukt av etylenoksyd, støpes en homogen blanding med følgende sammensetning:

- 10 - 1000 g av en polyeter med en molekylvekt på ca. 450 fremstilt ved kondensasjon av 1,2-propylenoksyd med 2,2-bis-(hydroksymetyl)-1-butanol med et innhold av frie hydroksylradikaler på mellom 10,5 og 12% som inneholder 1 vekt-% av et stabiliserende middel, 0,05 vekt-% katalysator, nemlig dibutyltinndilaurat og 0,1 vekt-% av et
- 15 dekkmiddel,
- 1020 g 1,6-heksandiisocyanatbiuret med et innhold av frie isocyanatradikaler på ca. 23,2%.

20 Som støpehode benytter man det som er beskrevet i FR-PS 2 347 170. Man danner et jevnt sjikt som etter polymerisering under påvirkning av varme, for eksempel i 15 minutter ved 120°C, har en tykkelse på ca. 0,19 mm og selvhelende egenskaper.

25 For å fremstille sjiktet med energiabsorberende egenskaper, fremstilles på forhånd polyolforbindelsen ved å blande polytetrametylenglykol med molekylvekt 1000 (for eksempel "Polymeg 1000") med 1,4-butandiol, hvor forholdet mellom de

30 to bestanddeler er slik at polytetrametylenglykol inneholder 0,37 ekvivalenter av hydroksylgruppene, mens 1,4-butandiol inneholder 0,63 ekvivalenter.

Til polyolforbindelsen tilføres et stabiliseringsmiddel i en

35 mengde på 0,5 vekt-% av totalvekten av polyolforbindelsen og isocyanatforbindelsen, et dekkmiddel i en mengde på 0,05 vekt-% beregnet på samme måte, og en katalysator som består

dibutyltinndilaurat i en mengde på 0,02 vekt-% beregnet på samme måte som ovenfor.

5 Isocyanatforbindelsen som benyttes er 3-isocyantometyl-3,5,5-trimetylcykloheksylisocyanat (IPDI) med ureafunksjoner fremstilt ved delvis hydrolyse av IPDI og med et innhold på NCO-grupper på ca. 31,5 vekt-%.

10 Forbindelsen benyttes i slike mengder at forholdet NCO:OH er 1.

Etter avgassing av forbindelsene under vakuum, oppvarmes blandingen til ca. 40°C og støpes ved hjelp av et støpehode som er beskrevet i FR-PS 2 347 170 på det selvhelende polyuretansjikt som allerede er dannet. Man danner på denne 15 måte et sjikt med en tykkelse på ca. 0,53 mm som underkastes en polymeriseringscyklus som består av 25 minutters oppvarming til ca. 120°C.

20 Platen med to sjikt trekkes av underlaget og kan lett håndteres, lagres eller benyttes umiddelbart for fremstilling av det laminerte vinduet.

For å fremstille vinduet settes platen av to sjikt sammen med 25 en glassplate med en tykkelse på 2,6 mm. Glasset kan eventuelt være herdet. Sammensetningen kan utføres i to trinn som nevnt foran, og et første trinn består av en foreløbig sammenstilling ved å føre elementene vinduet skal bestå av, mellom to valser i en kalender; til dette formål kan man for eksempel benytte den innretning som er beskrevet i EP-PS 30 0 015 209, hvor det energiabsorberende sjikt føres mot den tilsiktede indre overflate av vinduet og et annet trinn som består i at man fører det laminerte produkt inn i en autoklav hvor det i løpet av en time underkastes et trykk på ca. 10 35 bar og en temperatur på ca. 135°C. Denne autoklavcyklus kan eventuelt erstattes av en oppvarming uten trykk.

161966

14

Det tilveiebragte vindu har utmerket optisk kvalitet og perfekt gjennomsjinnelighet.

5 Bindingen man får mellom glassplaten og sjiktet med energi-absorberende egenskaper måles på det fremstilte vindu ved hjelp av en skrelleprøve som beskrevet nedenfor.

10 Man skjærer ut et bånd med en bredde på 5 cm i dekkplaten med to sjikt. Man løsner enden av båndet og på denne utøves en trekraft loddrett på overflaten av vinduet med en trekkhastighet på 5 cm pr. minutt. Operasjonen utføres ved 20°C. Man registrerer trekraften som er nødvendig for å løsne båndet. Ved å arbeide på denne måte får man en trekraft på 10 daN/5 cm.

15 Prøver for motstand mot støt ved forskjellige temperaturer utføres på vinduer fremstilt ifølge dette eksempel.

20 Den første prøven på motstand mot støt utføres med en kule av rustfritt stål med en vekt på 2,260 kg (prøve med stor kule), som man lar falle ned på den sentrale del av en prøve av det laminerte vinduet som måler 30,5 cm langs sidekantene, og som holdes i en stiv ramme. Man bestemmer den høyde som er nødvendig for at 90% av prøvene ved den temperatur som velges 25 motstår fallet av kulen uten å gjennomhulles.

For det laminerte vinduet ifølge eksemplet er verdien 8 meter.

30 En annen prøve på motstand mot støt utføres med en kule av rustfritt stål med en vekt på 0,227 kg og en diameter på 38 mm. En prøve utføres ved en temperatur på -20°C og en annen ved en temperatur på +40°C. Verdiene man får er henholdsvis 11 og 13 meter.

35 I overensstemmelse med europeisk standard R43, skal de resultater man må oppnå minst være 4 meter med den store

kulen, minst 8,5 meter med den lille kulen ved -20°C og minst 9 meter med den lille kulen ved $+40^{\circ}\text{C}$.

5 Videre har sjiktet for indre beskyttelse tilstrekkelige overflateegenskaper til å kunne benyttes i et laminert vindu og spesielt motstand mot riper og skraper målt som beskrevet nedenfor.

10 Man måler motstanden mot riper ved en kjent ripeprøve som benevnes "MAR-motstandsprøve" og som utføres i et "Erichsen type 413"-apparat. Man måler belastningen som må legges på et diamanthode for å lage en ripe som blir værende i plastsjiktet påført på glassunderlaget. Belastningen bør være større eller lik 20 g for et sjikt av plastmateriale som skal
15 ha selvhelende egenskaper.

20 Man måler motstanden mot skraper etter europeisk standard R43. For dette formål underkastes en prøve av vinduet en skraping ved hjelp av en slipesten. Etter 100 omdreininger, måles skarphetsreduksjonen i den slipte delen og i en ikke-slipt del med et spektrofotometer. Skarphetsvariasjonen (Δ skarphet) bør være mindre enn 4% for at et sjikt skal ha antiskrapende egenskaper.

25 Vinduet ifølge eksemplet har alle egenskaper som gjør at det kan benyttes som frontrute i et kjøretøy.

Sammenlignende eksempel

30 Man går frem på samme måte som i eksempel 1 med samme utgangsforbindelser og de samme andeler, for fremstilling av et energiabsorberende sjikt, men dette fremstilles ikke ved reaktiv støping, men med flere etterfølgende støpinger av en oppløsning av polyuretan fremstilt ved syntese i oppløsning for å få en tykkelse på 0,53 mm.

35 Skrelleprøven gir en verdi på 8 daN/5 cm.

161966

16

Prøvene på motstand og mot støt utført ved de samme betingelser som i eksempel 1, gir følgende verdier:

- 3,5 meter med den store kule, 4 meter og 3 meter for den lille kule ved temperaturer på henholdsvis -20°C og +40°C.

Disse verdier er utilstrekkelige og de viser at reaktiv støping slik den benyttes i eksempel 1 gir et energiabsorberende sjikt med de ønskede egenskaper.

Eksempel 2

Man går frem på samme måte som eksempel 1 bortsett fra at man fremstiller sjikt med forskjellig tykkelse, nemlig et selvherdende sjikt (IB) på 0,41 mm tykkelse og et energiabsorberende sjikt med en tykkelse på 0,29 mm.

Vinduet som fremstilles har følgende egenskaper:

Skrelleprøven gir en verdi på 10 daN/5 cm.

Prøven med stor kule og de to prøvene med liten kule gir verdier på henholdsvis 3,5, 9 og 9 meter som er utilstrekkelig. Disse dårlige verdier skyldes utilstrekkelig tykkelse på sjiktet med energiabsorberende egenskaper.

Eksempel 3

Man går frem på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at man fremstiller et IB-sjikt med en tykkelse på 0,315 mm og et EA-sjikt med en tykkelse på 0,415 mm.

Skrelleprøven gir en verdi på 10 daN/5 cm.

Prøvene med stor kule og liten kule gir henholdsvis verdier på 4,5, 10 og 13 meter som er tilfredsstillende.

Eksempel 4

Man går frem på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at man fremstiller et IB-sjikt med en tykkelse på 0,32 mm og et EA-sjikt med en tykkelse på 0,42 mm som overføres på en glassoverflate med en klassisk behandling ved hjelp av klebingsfremmende midler såsom silaner for å oppnå en bindeverdi som er meget høy.

Skrelleprøven gir en verdi på mer enn 20 daN/5 cm.

Prøven med stor kul gir en verdi på 3,5 meter.

Denne utilstrekkelige verdi for motstand mot støt skyldes en for sterk binding mellom det energiabsorberende sjikt og glasset i det tilfellet dette sjiktet har en relativt liten tykkelse. Dette eksemplet kan sammenlignes med eksempel 3, hvor man ved å anvende sjikt med samme tykkelse får et vindu som er tilfredsstillende, selv om man har mindre bindingskraft.

Eksempel 5

Man går frem på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at man fremstiller et IB-sjikt med en tykkelse på 0,46 mm og et EA-sjikt med en tykkelse på 0,56 mm og man behandler glasset før montering som i eksempel 4.

Skrelleprøven gir en verdi på 20 daN/5 cm, mens prøvene med stor og liten kule gir verdier på henholdsvis 8, 11,5 og 13 meter.

Dette eksemplet kan sammenlignes med eksempel 4. Det viser seg at ved sterk binding vil anvendelse av et energiabsorberende sjikt med større tykkelse gi mekaniske verdier som er tilfredsstillende.

161966

18

Eksempel 6

Man går frem på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at polyolforbindelsen som er utgangsmaterialet i fremstillingen av EA-sjiktet fremstilles av en blanding av polytetrametylen-
glykol med molekylvekt 1000, 1,4-butandiol og polykaprolaktontriol (for eksempel "Niax 301") i respektive andeler
5 for hydroksylekvivalenten, 0,35, 0,55 og 0,10 ekvivalenter for hver polyol.

10 Man fremstiller sjikt med en tykkelse på 0,160 mm for IB-sjiktet og 0,660 mm tykkelse for EA-sjiktet.

Vinduet har meget tilfredsstillende optiske og mekaniske egenskaper. Verdiene målt ved forskjellige prøver er
15 følgende: En binding på 3 daN/5 cm, og de forskjellige kuleprøvene gir henholdsvis 9, 13 og 13 meter.

Eksempel 7

Man går frem på samme måte som i eksempel 6 bortsett fra at
20 andelen av de forskjellige polyoler er henholdsvis 0,35 ekvivalenter OH for "Polymeg 1000", 0,45 ekvivalenter OH for 1,4-butandiol og 0,20 ekvivalenter OH for "Niax 301".

25 Man fremstiller sjikt med en tykkelse på 0,31 mm for IB-sjiktet og 0,48 mm tykkelse for EA-sjiktet.

De målte verdier er følgende: En binding på 3 daN/5 cm, og verdier for kulene på 4,5, 10 og 12 meter, noe som er tilfredsstillende.

30 Eksempel 8

Man går frem på samme måte som i eksempel 7 bortsett fra at man benytter tykkelser på 0,39 mm for IB-sjiktet og 0,39 mm for EA-sjiktet.

35 Verdiene som måles er følgende: En binding på 4, og verdier på 3, 8 og 8 meter for kulene, noe som er utilstrekkelig.

Sammenlignet med eksempel 7 viser dette eksemplet at for samme tykkelse for platen med to sjikt, finnes det et tykkelsesforhold mellom EA-sjiktet og IB-sjiktet som, alt etter verdien, gir et vindu som er tilfredsstillende eller ikke.

De etterfølgende eksempler benytter en variant av platen ifølge oppfinnelsen idet den består av et enkelt sjikt i vinduer.

Eksempel 9

For å fremstille sjiktet av plastmateriale, fremstilles på forhånd polyolforbindelsen ved å blande polytetrametylen-glykol med en molekylvekt 1000 (for eksempel "Polymeg 1000") med 1,4-butandiol, idet forholdet mellom de to bestanddeler er slik at polytetrametylen-glykol utgjør 0,37 ekvivalenter hydroksylgrupper, mens 1,4-butandiol utgjør 0,63 ekvivalenter.

Til polyolforbindelsen tilføres et stabiliserende middel i en mengde på 0,5 vekt-% av totalvekten av polyolforbindelsen og isocyanatforbindelsen, et dekkmiddel i en mengde på 0,05 vekt-% og en katalysator som består av dibutyltinndilaurat i en mengde på 0,02 vekt-%, begge beregnet som foran.

Isocyanatforbindelsen som benyttes er 3-isocyanatometyl-3,5,5-trimetylcykloheksyldiisocyanat (IPDI) med ureafunksjoner fremstilt ved delvis hydrolyse av IPDI med et innhold av NCO-grupper på ca. 31,5 vekt-%.

Forbindelsene benyttes i slike mengder at forholdet NCO:OH er 1. Etter avgassing under vakuum av forbindelsene, oppvarmes blandingen til 40°C og støpes ved hjelp av et støpehode som beskrevet i FR-PS 2 347 170 på et underlag av bevegelig glass dekket med et skillemiddel. Man fremstiller på denne måte et homogent belegg med en tykkelse på ca. 0,755 mm som under-

161966

20

kastes en polymeriseringscyklus, det vil si en temperatur på 120°C i ca. 25 minutter.

5 Etter polymeriseringen trekkes belegget løs fra underlaget av glass og danner en plate som kan lagres eller benyttes umiddelbart for fremstilling av laminerte vinduer.

10 For å fremstille vinduet settes plasticsjiktet sammen med en glassplate med en tykkelse på 2,6 mm. Glasset kan eventuelt være herdet. Denne sammensetningen kan utføres i to trinn som beskrevet i eksempel 1.

Vinduet har utmerket optisk kvalitet og perfekt gjennomskinnelighet.

15 Bindingen mellom glassplaten og polyuretanbelegget er 10 daN/5 cm.

20 Prøvene for motstand mot støt ved forskjellige temperaturer utføres på vinduet fremstilt ifølge eksemplet.

For det laminerte vinduet ifølge eksemplet er verdiene for prøven med stor kule ved +20°C 12 meter.

25 Motstanden mot støt utført med liten kule gir ved -20°C en verdi på 12 meter og +40°C en verdi på 11 meter.

Motstand mot riping på vinduet ifølge eksemplet er 32 gram.

30 Sjiktet ifølge eksempelet gir en skarphetsvariasjon etter skraping på 0,94%.

Eksempel 10

35 Man går frem på samme måte som i eksempel 9 bortsett fra at polyolforbindelsen fremstilles av en blanding av polytetrametylenglykol med molekylvekt 1000, 1,4-butendiol og polykaprolaktontriol (for eksempel "Niax 301") i følgende

andeler for en hydroksylekvivalent, 0,35, 0,45 og 0,20 ekvivalenter OH.

Man fremstiller et sjikt med en tykkelse på 0,70 mm. Vinduet har mekaniske og optiske egenskaper som er tilfredsstillende. Verdier målt ved forskjellige prøver er følgende:

- en binding på 11 daN/5 cm,
- en verdi på 8 meter for den store kulen og 11 og 11 meter for den lille kulen ved henholdsvis -20°C og $+40^{\circ}\text{C}$, og
- motstand overfor riping på 35 g og en skarphetsvariasjon på 1,2%.

Eksempel 11

Man går frem på samme måte som i eksempel 10 bortsett fra at polyolforbindelsen består av 0,35 ekvivalenter lang polyol, 0,55 deler kort polyol og 0,10 deler triol for en ekvivalent polyolforbindelse.

Man fremstiller et sjikt med en tykkelse på 0,66 mm. De målte verdier ved forskjellige prøver er følgende:

- en binding på 11 daN/5 cm,
- verdier på 10 meter med den store kulen og henholdsvis 13,5 og 13,5 meter ved den lille kulen ved -20°C og $+40^{\circ}\text{C}$, og
- en motstand mot riping på 25 g og en skarphetsvariasjons etter skraping på 1,2%.

Som beskrevet foran kan, for fremstilling av laminerte vinduer, platen ifølge oppfinnelsen med hell benyttes til andre formål enten alene eller sammen med andre ikke-transparente eller transparente materialer.

Eksempel 12

Man går frem på samme måte som i eksempel 1 bortsett fra at man utfører polymeriseringen av sjiktet ved en temperatur på 60°C i 20 timer.

161966

22

Prøver på motstand mot støt utført under de samme betingelser som i eksempel 1 gir de følgende verdier:

- 6 meter for den store kulen, 6 meter og 13,5 meter for den lille kulen ved temperaturer på henholdsvis -20°C og +40°C.

5

Verdien man får for den lille kulen ved -20°C er utilstrekkelig. Dette eksemplet sammenlignet med eksempel 1 viser viktigheten av polymeriseringstemperaturen under den reaktive støping. Her er temperaturen for lav.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Transparent plastplate med høy optisk kvalitet, omfattende et
5 sjikt med energiabsorberende egenskaper, basert på et
polyuretan, der sjiktet ved en tykkelse på 0,5 mm oppviser en
flytgrense σ_y ved -20°C på mindre eller lik 3 daN/mm^2 , en
bruddgrense σ_R ved $+40^\circ\text{C}$ på over eller lik 2 daN/mm^2 , en
bruddforlengelse ϵ_R ved $+20^\circ\text{C}$ mellom 250 og 400%, en
10 rivemotstandsevne R_a ved $+20^\circ\text{C}$ lik eller over 9 daN/mm ,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det energiabsorberende
sjikt i det vesentlige er tildannet av et polyuretan oppnådd
ved reaktiv støping på en horisonalbærer, av en reaksjons-
blanding av en isocyanatkomponent med en viskositet under 500
15 Pa.s ved 40°C og en polyolbestanddel, idet isocyanatbestand-
delen omfatter minst et alifatisk eller cykloalifatisk
diisocyanat eller en isocyanatforpolymer, hvorved isocyanat-
bestanddelen inneholder ureafunksjonene, idet ureamengden kan
gå opp i 10% av den totale isocyanatbestanddel og mengden
20 urea fortrinnsvis ligger mellom 5 og 7%, og der polyol-
bestanddelen omfatter minst en difunksjonell polyol med en
molekylvekt mellom 500 og 4000, og minst en kort diol som
kjedeforlenger, hvorved forholdet mellom isocyanat:hydroksyl-
gruppene er 1 og forholdet mellom de forskjellige polyoler
25 velges slik at antallet hydroksylekvivalentgrupperinger fra
den korte diol utgjør 20 til 70% av de totale hydroksylgrup-
peringer.

2.

30 Plate ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
polyolkomponenten omfatter minst en difunksjonell, langkjedet
polyol med en molekylvekt mellom 500 og 4000, minst en kort
diol som kjedeforlenger, minst en polyol med en funksjona-
litet på over 2, idet forholdet mellom ekvivalentgrup-
35 peringene isocyanat:hydroksyl er 1, hvorved forskjellene
mellom de forskjellige polyoler velges slik at antallet

161966

24

hydroksylerte grupperinger ekvivalente med den korte diol utgjør 20 til 70% av det totale antall hydroksylgrupperinger.

3.

5 Plate ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at isocyanatkomponenten omfatter 3-isocyanatometyl-3,5,5-trimetylcykloheksylisocyanat.

4.

10 Plate ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, karakterisert ved at isocyanatbestanddelen i det vesentlige er tildannet av 3-isocyanatometyl-3,5,5-trimetylcykloheksylisocyanat som oppviser ureagrupper og at polyolbestanddelen er tildannet i det vesentlige av poly-
15 tetrametyllenglykol med en molekylvekt på 1000 og 1,4-butan-
diol.

5.

20 Plate ifølge et hvilket som helst av kravene 2 til 4, karakterisert ved at polyolen med en funksjonalitet over 2 er en triol.

6.

25 Plate ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, karakterisert ved at for en hydroksylekvi-
valent totalt for polyuretanpolyolen med energiabsorberende
egenskaper representerer den lange polyol 0,30 til 0,45
ekvivalenter, den korte diol 0,2 til 0,7 ekvivalenter og
polyolen med en funksjonalitet over 2, 0 til 0,35 ekviva-
30 lenter.

7.

35 Plate ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 6, karakterisert ved at polyuretansjiktet med absorberende egenskaper omfatter additiver slik som en katalysator, et dekkmiddel eller et stabiliserende middel.

8.

Plate ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, karakterisert ved at sjiktet av plastmaterialet med energiabsorberende egenskaper oppviser en opprappingsmotstandsevne over 20 g, målt på en "ERICHSEN type 413" og har en avslitningsmotstandsevne i henhold til europeisk standard R43 som gir en flytverdi på under 4%.

9.

Plate ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 8, karakterisert ved at den videre omfatter et selvhelende sjikt basert på et termoherdbart polyuretan.

10.

Plate ifølge krav 9, karakterisert ved at den har tykkelse på minst 0,5 mm, med en tykkelse på minst 0,4 mm for sjiktet med energiabsorberende egenskaper.

11.

Plate ifølge kravene 1 til 10, karakterisert ved at polyuretansjiktet med energiabsorberende egenskaper er oppnådd ved polymerisering ved en polymeriserings-temperatur over 80°C under den reaktive støping.

12.

Plate ifølge kravene 1 til 11, karakterisert ved at isocyanatkomponenten omfatter minst et triisocyanat.

30

35