

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

264 329

(11) (B2)

(13)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 29/14
B 32 B 17/10

(22) Přihlášeno 08 05 85
(21) PV 3335-85
(30) Právo přednosti od 12 05 84 DE
(P 34 17 654.3)

(40) Zveřejněno 16 09 88

(45) Vydáno 15 12 89

(72) Autor vynálezu

FOCK KURT dr., BAD SODEN/TS., HERMANN HANS DIETER dr., BAD SODEN/TS.,
FABIAN KLAUS, KRIFTTEL, EBIGT JOACHIM dr., FRANKFURT/M. (DE)

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (DE)

(54) Měkčený polyvinylbutyral se sníženou adhezí vůči sklu

(57) Měkčený polyvinylbutyral se sníženou adhezí vůči sklu vhodný zejména pro výrobu bezpečnostních skleněných tabulí, obsahující polyvinylbutyral, změkčovaadlo, antiadhezní prostředek ze skupiny sloučenin kovů a popřípadě další obvyklé přísady, spočívající v tom, že jako antiadhezní prostředek obsahuje 0,003 až 0,3 % hmotnostního, vztaženo na směs polyvinylbutyralu a změkčovaadla, magnesiumacetylacetonátu.

CS 264 329 B2

Vynález se týká měkčeného polyvinylbutyralu se sníženou adhezí vůči sklu, který je vhodný zejména pro výrobu bezpečnostních skleněných tabulí.

Bezpečnostní sklo sestává alespoň ze dvou nebo více skleněných tabulí s jednou nebo s několika pojíci vložkami z fólie z plastické hmoty. Účelem vložky z plastické hmoty je, aby se bezpečnostní sklo při nárazu neprorazilo a aby skleněné střepiny, které přitom vzniknou, dále ulpívaly na této fólii.

Vzhledem k tomu, že průrazná pevnost bezpečnostního skla je funkcí adheze fólie vůči sklu, je nutné adhezi vůči sklu regulovat definovatelným způsobem tak, aby se dosáhlo průrazné pevnosti, která odpovídá příslušným požadavkům.

V případě příliš vysoké adheze se úsilkem nárazu neoddělí fólie od skla, ale přetrhne se v místě prasklého skla v důsledku místního protažení. Naopak, je-li adheze vůči sklu příliš nízká, oddělují se skleněné střepiny od skleněné tabule.

Jen při správně upravené adhezi vůči sklu se oddělí fólie takovýchto hmot od skla, aby mohla utlumit nárazovou energii bez toho, že by docházelo v místě prasklého skla k protažení a tím k odštěpování střepin skla.

Obecně je adheze měkčených polyvinylbutyralových fólií vůči sklu, kteréžto fólie se již po léta používají jako pojící vložky pro bezpečnostní sklo, příliš vysoká. Je známo snižovat v případě příliš ulpívajících fólií tuto adhezi vůči sklu nejjednodušeji přidáním vody. V případě silně ulpívajících fólií je zapotřebí ke snížení adheze fólie obsah vody v množství více než 0,8 % hmotnostního. Takto vysoký obsah vody však nežádoucím způsobem ovlivňuje vytváření bublin ve sdruženém skle.

Kromě toho je známo snižovat adhezi vůči sklu přidáváním různých solí alkalických kovů, kovů alkalických zemin a dalších solí kovů. Zvláště příznivý je antiadhezní účinek alkalicky reagujících sloučenin draslíku, jako například hydroxidu draselného, octanu draselného nebo draselných solí, které se popisují například v německém patentovém spisu 1 289 261 za účelem snížení adheze vůči sklu.

Často se uvádějí jako antiadhezní prostředky také hořečnaté soli mono- a dikarboxylových kyselin. Tak se v amerických patentových spisech č. 3 249 487 a 3 249 490 zmiňují hořečnaté soli různých karboxylových kyselin.

Dobrymi antiadhezními prostředky jsou dále betainy, jak se popisují například v DE-OS 2 646 280, jakož i další sloučeniny se strukturou betainu.

Uvedené sloučeniny se dílem velmi dobře hodí k tomu, aby záměrně snižovaly adhezi měkčených polyvinylbutyralových fólií vůči sklu a aby tím zvyšovaly průraznou pevnost sdruženého skla vyrobeného z těchto fólií.

Všechny uvedené antiadhezní prostředky mají však společnou nevýhodu, která spočívá v tom, že se nedají snadno rovnoměrně dispergovat ve směsi polymeru a změkčovadla. Nejpriznivější je přitom ještě možnost, kdy se antiadhezní prostředek vysuší na polyvinylbutyralu. Podle stavu techniky je také možné ošetřit hotovou fólii nebo sklo před výrobou bezpečnostního skla roztokem antiadhezního prostředku. Dále bylo již rovněž popsáno přidávání antiadhezního prostředku v roztoku změkčovadla. Pravidelně se však přitom antiadhezní prostředek vylučuje ze změkčovadla. Tvoří se nestálá suspenze, která zůstává upotřebitelná většinou jen po krátkou dobu.

Účelem prací, které vedly k předloženému vynálezu, bylo tudíž nalézt antiadhezní prostředky, které by se v potřebné koncentraci buď přímo rozpouštěly ve změkčovadle nebo by se mohly přidávat v roztoku změkčovadla, aniž by docházelo k vylučování antiadhezního prostředku.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že magnesiacetylacetonát splňuje tyto podmínky a může vést k výtečným antiadhezním účinkům.

Magnesiacetylacetonát se může vyrábět známým způsobem.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž měkčený polyvinylbutyral se sníženou adhezí vůči sklu vhodný zejména pro výrobu bezpečnostních skleněných tabulí, obsahující polyvinylbutyral, změkčovaadlo, antiadhezní prostředek ze skupiny sloučenin kovů a popřípadě další obvyklé přísady, který spočívá v tom, že jako antiadhezní prostředek obsahuje 0,003 až 0,3 % hmotnostního, vztaženo na směs polyvinylbutyralu a změkčovadla, magnesiacetylacetonátu.

Měkčený polyvinylbutyral se výhodně používá ve formě fólie.

Antiadhezní prostředek používaný při postupu podle vynálezu vytváří výhodně, při nejmenším v přítomnosti rozpouštědla, popřípadě pomocného rozpouštědla, se změkčovadlem čirý roztok, který zůstává stálý po delší dobu.

Potřebná koncentrace antiadhezního prostředku se řídí druhem polyvinylbutyralu, zejména podle obsahu vinylalkoholových jednotek v tomto polymeru, dále podle druhu změkčovadla a podle jakosti používaného skla. Obecně se koncentrace pohybuje výhodně mezi 0,003 a 0,3 % hmotnostního, vztaženo na polyvinylbutyral obsahující změkčovaadlo. Zvláště výhodně se používá koncentrace mezi 0,01 a 0,2 % hmotnostního.

Jako polymery se principiálně hodí všechny polyvinylbutyraly, které jsou vhodné pro výrobu pojicích fólií. Těmi jsou například polyvinylbutyraly s obsahem vinylalkoholových jednotek výhodně od 15 do 18 % hmotnostních, zejména od 16 do 24 % hmotnostních, jakož i s obsahem vinylacetátových jednotek, výhodně od 1 do 3 % hmotnostních. Tyto polymery se mohou vyrábět libovolným způsobem, například podle postupu popsaného v německém patentovém spisu č. 2 732 717.

Viskositeta používaných polymerů se pohybuje v obvyklém rozmezí, přičemž jsou vhodné zejména polyvinylbutyraly, jejichž viskositeta 5% (% hmotnostní) ethanolických roztoků se při teplotě 23 °C pohybuje mezi 30 a 200 mPa.s (měřeno podle DIN 53 015).

Antiadhezní prostředek se může přimíchávat libovolným způsobem před nebo během zpracování k polymeru popřípadě ke změkčovadlu nebo ke směsi polymeru a změkčovadla. Je zvláště výhodné rozpustit antiadhezní prostředek přímo ve změkčovadle, výhodně v koncentraci pod 0,05 % hmotnostního, vztaženo na směs polymeru a změkčovadla. Vedle toho existuje výhodná forma provedení v tom, že se magnesiacetylacetonát rozpustí v rozpouštědle, popřípadě v pomocném rozpouštědle mísitelném se změkčovadlem a v této formě se spojí se změkčovadlem, přičemž se tvoří čirý a stálý roztok. Jako rozpouštědla jsou vhodné například alkoholy, výhodně methanol, nebo ketony, výhodně aceton.

Kromě toho existuje možnost zapracovávat magnesiacetylacetonát z vodného roztoku nebo přímo ve hmotě do polyvinylbutyralu. Po přidání magnesiacetylacetonátu je případně současně používané rozpouštědlo přítomno většinou již tak nízké koncentrace ve směsi polymeru a změkčovadla, že již nepříznivě neovlivňuje vlastnosti fólie. Může se však také před nebo při zpracování směsí složek fólie na fólie odstranit odpařením nebo odplyněním.

Používaná změkčovaadla jsou známa ze stavu techniky. Výhodně se používá takových změkčovadel, která se snášejí s polymery používanými podle vynálezu za stanovených podmínek. Tak se mohou používat polymery s až asi 21 až 22 % hmotnostními vestavěnými jednotkami vinylalkoholu, například estery di-, tri- a tetraethylenglykolu s alifatickými lineárními nebo rozvětvenými karboxylovými kyselinami s 5 až 10 atomy uhlíku nebo také estery ftalové kyseliny s alkoholy se 4 až 10 atomy uhlíku. U polymerů s vyššími podíly jednotek vinylalkoholu může být výhodné používat ke zlepšení snášenlivosti estery fosforečné kyseliny ve směsi s uvedenými změkčovadly.

Zvláště výhodnými změkčovadly jsou uvedené estery triethylenglykolu.

Kromě toho se mohou používat také další změkčovadla, jako například estery adipové kyseliny a estery sebakové kyseliny, jakož i estery fosforečné kyseliny a to samotné nebo ve vzájemných směsích.

Koncentrace změkčovadla ve směsi polymeru a změkčovadla se může výhodně pohybovat mezi 20 a 40 % hmotnostními, zejména mezi 25 a 35 % hmotnostními, vztaheno na polyvinylbutyral obsahující změkčovadlo. Zvláště výhodnými koncentracemi změkčovadla jsou koncentrace od 27 do 32 % hmotnostních. U příliš nízkých koncentrací změkčovadla se může nepříznivým způsobem ovlivnit zpracovatelnost směsi, zatímco u příliš vysoké koncentrace změkčovadla se časem již nedosáhne potřebné pevnosti fólie.

Směs polymeru a změkčovadla může vedle magnesiumacetylacetonátu obsahovat také další antiadhezní prostředky, jako známé draselné nebo hořečnaté soli, jakož i betain a lecitin, dále pak obvyklé přísady, jako například stabilizátory a antiblokovací prostředky v obvyklých koncentracích, například mezi 0,01 a 1 % hmotnostním, vztaheno na polyvinylbutyral s obsahem změkčovadla. Polymer, změkčovadlo a přísady se mohou zpracovávat známým způsobem na kalandru nebo ve vytlačovacím stroji, výhodně na fólie o tloušťce 0,3 až 1,5 mm.

Hotové fólie pro bezpečnostní sklo, popřípadě po klimatizaci, která je nutná k tomu, aby se obsah vody ve fólii upravil na asi 0,2 až 0,8 % hmotnostního, se zpracuje obvyklým způsobem s tabulemi skla na bezpečnostní sklo. Úprava obsahu vody je žádoucí, vzhledem k tomu, že se tím navíc snižuje adheze ke sklu. Aby nedocházelo při zpracování ke tvoření bublin, neměla by se uvedená koncentrace vody účelně překračovat.

Při výrobě sdrúženého skla se fólie vloží například mezi tabule skla o tloušťce mezi 1 a 3 mm a při teplotě 60 až 100 °C se slisuje na meziprodukt, ze kterého se potom vyrobí například v autoklávu při teplotě 120 až 160 °C a při tlaku 0,8 až 1,6 MPa konečný produkt. Při pokusech, které se popisují v následujících příkladech, se skleněné tabule před výrobou bezpečnostního skla myjí pomocí demineralizované vody.

Ke stanovení kvality se může bezpečnostní sklo podrobovat rozsáhlému programu testů.

Pro posouzení kvality spojení, zejména adheze ke sklu, se často používá tzv. "Pummel-test". Při tomto testu se sklo spojené pomocí fólie ochladí na teplotu -18 °C, položí se na kovovou podložku a rozbije se kladivem o hmotnosti 500 g. Podle uvedeného testu se podle množství skla, které se přitom oddělí od fólie, hodnotí kvalita spojení hodnotami (pummel) mezi 0 (žádná adheze) a 10 (úplná adheze). Popis testu je uveden v britském patentovém spisu číslo 1 093 864.

Adheze na sklo se dá velmi dobře zjišťovat testem na pevnost ve stříhu, který se popisuje v DE-OS č. 3 038 449. Při měřeních prováděných v následujících příkladech se používá proužků bezpečnostního skla ze skla o tloušťce 3 mm omytého demineralizovanou vodou a polyvinylbutyralových fólií o tloušťce uvedené v příkladech. Proužky mají rozměr 100x15 mm, střížná plocha, která se před každým pokusem v tahu přesně změří, činí asi 15x7 mm.

Proužky bezpečnostního skla se trhají v přístroji obvyklém na trhu (výrobek firmy Wolpert, Ludwigshafen, NSR) rychlostí 200 mm/min.

Optimální pevnost ve stříhu, jejíž úprava vede ke spojení odolným vůči nárazu, se obecně pohybuje mezi 1,5 a 5 MPa, výhodně mezi 2 a 4 MPa. Zvláště výhodný rozsah se pohybuje mezi 2,5 a 3,5 MPa. Velmi pevné fólie mohou přitom vykazovat bez poškození poněkud vyšší pevnosti ve stříhu než méně pevné fólie. To současně snižuje nebezpečí odprýskávání skla při lomu.

Pro praxi nejdůležitějším testem je zkouška tvrdosti pádem ocelové koule podle DIN 52 306 (dynamická metoda). Pro tuto zkoušku se používá sdruženého skla o rozměru asi 30x30 cm ze dvou 3 mm tlustých tabulí skla a 0,76 mm tlusté polyvinylbutyralové fólie s obsahem změkčovadla. U bezpečnostního skla se pomocí ocelové koule o hmotnosti 2 260 g zjišťuje střední výška pádu, tj. taková výška, při které se rozbije polovina zkoušených vzorků.

První pokus se provádí z výšky, která leží v toleranci $\pm 0,5$ m výšky, která odpovídá očekávané střední hodnotě výšky pádu. Jestliže se bezpečnostní sklo při prvním pokusném pádu neprorazí, pak se při příštím pokusu zvýší výška pádu o 50 cm. V případě, že dojde k proražení, pak se při dalším pokusu výška pádu o 50 cm sníží atd. Teplota, při které se tento pokus provádí, činí 23 °C. Střední výška pádu se definuje jako aritmetický průměr z jednotlivých hodnot výšky pádu jedné pokusné série. Bezpečná výška pádu je definována jako výška pádu, při které bezpečně již nedochází k proražení skla.

Vynález blíže objasňují následující příklady, které však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1

V hnětacím stroji (Rheocord) se po dobu 5 minut hněte polyvinylbutyral s obsahem 20,6 % hmotnostních jednotek vinylalkoholu při teplotě 140 °C a při 50 otáčkách za minutu s 29 % hmotnostními triethylenglykoldiesteru 2-ethylmásečné kyseliny (vztaženo na směs polyvinylbutyralu a triethylenglykoldiesteru 2-ethylmásečné kyseliny), v němž bylo rozpuštěno 0,01 až 0,08 % hmotnostního magnesiumacetylacetonátu (vztaženo na směs). Ze vzorků směsi po hnětení se vylisují fólie o tloušťce 0,76 mm, které se po klimatisaci dále zpracují spolu s 3 mm tlustými tabulemi plochého skla v autoklávu na bezpečnostní sklo. Výsledky zkoušek na pevnost ve stříhu jsou shrnuty v tabulce 1.

Současně se při analogickém pokusu bez přídavku magnesiumacetylacetonátu stanoví nulová hodnota.

T a b u l k a 1

Antiadhezní účinek magnesiumacetylacetonátu

Podíl magnesiumacetylacetonátu (% hmotnostní, vztaženo na směs polyvinylbutyralu a změkčo- vadla)	Pevnost ve stříhu (MPa)	Střední výška pádu (m)	Tavný index (g/10 min) kg/°C 10/150 °C 2,16/190 °C	
0,000	6,31	3,40	5,11	3,80
0,010	5,39	3,90	7,35	4,46
0,015	4,34	4,50	7,26	4,62
0,020	4,19	4,90	7,21	4,25
0,040	3,38	6,60	7,39	4,12
0,080	3,15	7,15	6,67	3,98

P ř í k l a d 2

Odpovídajícím způsobem jako v příkladu 1 se vyrobí směs polyvinylbutyralu s obsahem 20,6 % hmotnostního vinylalkoholových jednotek a s podílem 29 % hmotnostních změkčovadla. Změkčovadlo sestává společně z triethylenglykoldiesteru 2-ethylmásečné kyseliny s podíly vždy 0,01 a 0,015 % hmotnostního (vztaženo na směs) magnesiumacetylacetonátu, který byl přímo rozpuštěn ve změkčovadle. Roztoky změkčovadla a magnesiumacetylacetonátu jsou bezbarvé a čiré.

Z příslušných směsí se při teplotě 170 °C vytlačují na vytlačovacím stroji fólie o tloušťce 0,76 mm a ty se potom lisují. Bezpečnostní skla vyrobená z těchto fólií za použití 3 mm tlustého plochého skla mají vlastnosti, které jsou shrnuty v následující tabulce 2, kde je pro srovnání rovněž uvedena nulová hodnota.

T a b u l k a 2

Antiadhezní účinek magnesiumacetylacetonátu

Podíl magnesiumacetylacetonátu (% hmotnostní, vztaženo na směs polyvinylbutyralu a změkčovadla)	Pevnost ve stříhu (MPa)	Střední výška pádu (m)
0,000	5,45	3,5
0,010	4,53	4,0
0,015	3,74	5,0

P ř í k l a d 3

Postupuje se jako v příkladu 2 jen s tím rozdílem, že se před výrobou směsi polymeru a změkčovadla přímo ve změkčovadle kromě 0,015 % hmotnostního magnesiumacetylacetonátu navíc rozpustí 0,1 % hmotnostního stabilizátoru vůči teplu (H 365 D, výrobek firmy Hoechst) jakož i 0,2 % hmotnostního stabilizátoru vůči účinkům světla (Tinuvin P - výrobek firmy Ciba-Geigy). Tato směs se zpracuje na vytlačovacím stroji při teplotě 170 °C na fólie. Bezpečnostní skla vyrobená z těchto fólií jsou čirá a při zkoušce tvrdosti pádem ocelové koule o hmotnosti 2 260 g vykazují střední výšku pádu 5,13 m.

Bez přídavku antiadhezních prostředků a stabilizátorů je za jinak stejných podmínek střední výška pádu 4,20 m.

P ř í k l a d 4

Postupem popsaným v příkladu 1 se vyrobí směs z polyvinylbutyralu s obsahem 20,2 % hmotnostního vinylalkoholových jednotek a 29 % hmotnostních změkčovadla. Změkčovadlo sestává z triethylenglykoldiesteru enantové kyseliny a obsahuje přídavek 0,03 % hmotnostního (vztaženo na směs) magnesiumacetylacetonátu rozpuštěného na čirý roztok.

Stejným způsobem se vyrobí směs bez přídavku magnesiumacetylacetonátu.

Z příslušných směsí se na vytlačovacím stroji při teplotě 170 °C vyrobí fólie o tloušťce 0,76 mm, které se pak dále zpracují na bezpečnostní skla za použití dvou tabulí plochého skla o tloušťce 3 mm. Vlastnosti takto vyrobených bezpečnostních skel jsou shrnuty v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Antiadhezní účinek magnesiumacetylacetonátu

Podíl magnesiumacetylacetonátu (% hmotnostní, vztaženo na směs polyvinylbutyralu a změkčovadla)	Pevnost ve stříhu (MPa)	Střední výška pádu (m)
0,000	7,35	3,60
0,030	3,40	6,50

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Měkčený polyvinylbutyral se sníženou adhezí vůči sklu vhodný zejména pro výrobu bezpečnostních skleněných tabulí, obsahující polyvinylbutyral, změkčovaadlo, antiadhezní prostředek ze skupiny sloučenin kovů a popřípadě další obvyklé přísady, vyznačující se tím, že jako antiadhezní prostředek obsahuje 0,003 až 0,3 % hmotnostního, vztaženo na směs polyvinylbutyralu a změkčovaadla, magnesiumacetylacetonátu.

2. Měkčený polyvinylbutyral podle bodu 1, vyznačující se tím, jako antiadhezní prostředek obsahuje 0,01 až 0,2 % hmotnostního, vztaženo na směs polyvinylbutyralu a změkčovaadla, magnesiumacetylacetonátu.