



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134629

(51) Int. Cl.² E 04 B 1/86, E 04 C 1/42,
C 03 C 27/12, B 32 B 17/10,
B 32 B 27/08

(21) Patensøknad nr. 4327/72

(22) Inngitt 24.11.72

(23) Løpedag 24.11.72

(41) Alment tilgjengelig fra 28.05.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 09.08.76

(30) Prioritet begjært 25.11.71, Frankrike, nr. 7142222

(54) Oppfinnelsens benevnelse Laminerte, lydisolerende plater.

(71)(73) Søker/Patenthaver SAINT-GOBAIN INDUSTRIES,
62, Bd Victor Hugo,
F-92209 Neuilly-sur-Seine,
Frankrike.

(72) Oppfinner MICHEL BRÉ,
Paris,
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3249178

Oppfinnelsen dreier seg om sammensatte elementer av typen laminerte plater som er satt sammen av stive plater av glass eller glassaktig materiale, sammenlimt ved hjelp av et mellomsjikt.

Man har til hensikt å tilveiebringe, på basis av i det vesentlige like stor materialmasse, lagdelte plater med forbedrede lydisolerende egenskaper i forhold til tidligere kjente laminatplater av samme typen.

Oppfinnelsen angår laminater der glassplatenes eller de av glassaktig materiale bestående platers tykkelser er mindre enn $20/C_L$ og fortrinnsvis omtrent $10/C_L$, der C_L betyr longitudinelle bølgers utbredelseshastighet i platematerialet og tykkelsene er uttrykt i meter og C_L i meter pr. sekund, der videre lamellplatens skjæremodul er minst lik mellomsjiktets, hvorved man antar at skjærvirkningen kommer i stand fra krefter hvis virkningsretninger er parallelle med platenes plan, og der tapsfaktoren i materialet som danner mellomsjiktet er lik eller større enn 0,2 (beregnet ifølge Hopkinson, forbedret av Davis, "Le Cahier Francais de Rheologie", 1967, 1, nr. 5, side 259-265).

En slik plateoppbygning i henhold til oppfinnelsen gjør det for det første mulig å oppnå en lydisolerende forbedring over hele det hørbare spektrum takket være vibrasjonsdempingen som forårsakes av mellomsjiktet, og for det annet å bringe den kritiske frekvens f_c utenfor normalspekteret, mot høyere frekvenser.

Det er en fordel at tykkelsene h_1 og h_2 tilfredsstiller ligningen $\rho_1 h_1 = \rho_2 h_2$ hvor ρ_1 og ρ_2 er volumvektene for hver av de to platene, hvilket for plater av identisk materiale fører til at man benytter symmetriske strukturer, dvs. strukturer hvor $h_1 = h_2$.

For fremstilling av disse laminater angår foreliggende oppfinnelse spesielle plastmaterialer for dannelselse av laminatets mellomsjikt. Disse plastmaterialer anvendes i væskeform og polymeres in situ, etterat de er plassert mellom de to glassplater.

Disse harpikser er kopolymeriserbare og består av:

- a) en eller flere oligoestere som omfatter maleinsyregrupper hvorav hver har en fri syrefunksjon, og nevnte oligoestere er et produkt fra omsetning mellom maleinsyreanhydrid og en eller flere polyhydroksy-forbindelser i forholdet 1 mol maleinsyreanhydrid pr. hydroksylgruppe i polyhydroksy-forbindelsen eller -forbindelsene;
- b) en eller flere monomere polymeriserbare vinylforbindelser som utgjør 15-70 vekt-% i forhold til den polymeriserbare masse og
- c) minst en polymerisasjonsinhibitor som utgjør 30-300 ppm på vektbasis av sammensetningen.

I en fordelaktig utførelse danner oligoestrene produktet av omsetning mellom maleinsyreanhydrid og polyhydroksyforbindelser som inneholder minst to hydroksylgrupper og er valgt blant mettede eller umettede alifatiske alkoholer, cykloalifatiske eller aromatiske alkoholer som kan være substituert med alkoylgrupper, alkoksygrupper eller halogenatomer og som i molekylet kan omfatte en eller flere grupper blant, ester-, eter-, amid- og uretanger. Blant slike polyhydroksyforbindelser kan man velge etylenglykol, propylenglykol, 1,3-butylen-glykol, 1,3-propan-diol, 1,4-butan-diol, 1,5-pentan-diol, 1,6-heksan-diol, trimetyloletan, heksantriol, pentarytritol, 2-etyl-1,3-heksyldiol, hydrogenert bisfenol A, monoallyleter av trimetylolpropan, etyletere og propyletere av bisfenol A, dietylen-glykol, dipropylenglykol, polyoksy-propylen-glykoler og med særlig stor fordel 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol, neopentylglykol, trimetylolpropan eller glycerol.

Det er videre gunstig å velge polymeriserbare vinylmonomere blant styrolen, klorstyrolen, vinyltoluen, divenylbenzen, akrylater og metakrylater av lavere alkoyler, vinylacetater, -propionater og -pivalater, diallylftalat, triallylcyanurat, 1,3-butandiol-dimetakrylat og alkoylvinyleter.

Når det gjelder inhibitorer for polymerisasjonsreak-

sjonen velges disse med fordel blant paratertiobutylkatekol, monometyleteren av hydrokinon eller monoetyleteren av hydrokinon, benzokinon, 2,5-tertiobutyl-hydrokinon, koppernaftenat, hydrokinon, hvor sistnevnte er særlig gunstig.

I det følgende gis ikke-begrensende eksempler på fremstilling av sikkerhetslaminatplater i henhold til oppfinnelsen.

Eksempel 1

En mengde på 100 cm³ av kopolymeriserbar sammensetning fremstilles som følger: Til en oligoester med maleinsyreendegrupper fremstilt ut fra 2,2,4-trimetyl-1,3-pentadiol settes den dobbelte mengde på vektbasis av etylakrylat som polymerisasjonsmiddel og den nødvendige mengde mellom 30 og 300 ppm polymerisasjonsinhibitor valgt blant de ovenstående forbindelser. Man tilsetter likeledes 1% polymerisasjonsinitiator som inneholder 50% benzoylperoksyd. Blandingen hensettes i ca. 30 minutter for å sikre at alle luftblærer fjernes helt.

2 glassplater med dimensjoner 300 x 300 mm og tykkelse 2 mm vaskes med vann og deretter med alkohol og deretter tørkes i luft eller ved avstrykning. De sider av glassplatene som skal vende mot hverandre i laminatet som skal fremstilles blir deretter strøket over med et middel som skal lette forankringen av mellomsjiktet. Dette heftmiddel velges med fordel blant vannoppløselige silaner. En av glassplatene anbringes horisontalt med den behandlede flaten oppover.

På denne platen anbringes en ramme med sidekant like stor som glassplaten. Rammen er på forhånd utskåret av en plate av myk polyvinylklorid med så stor tykkelse at det tilsvarende tykkelsen på mellomsjiktet i laminatet. I dette eksempel har rammen en tykkelse på 0,55 mm mens bredden på hver av rammens lister er 10 mm. Denne rammen med ovenstående dimensjoner danner i laminatet en omløpende tettingsfuge mot de to glassplater.

I det rommet som dannes av glassplaten og rammen heller man nå forsiktig den flytende polymeriserbare blanding som ovenfor er fremstilt, slik at massen dekker hele glassplatenes overside og flyter noe over rammekanten. Derpå påsettes den øvre glassplate slik at den hviler på væsknivå og slik at den behandlede platesiden kommer i kontakt med væsken, idet man

134629

4

passer på å utelukke luftblærer. Man holder denne sammensetning i stilling ved hjelp av klemmer som er satt på langs omkretsen. Derpå anbringes laminatet i horisontal stilling i en ventilert ovn som holder 60°C . Derpå gjennomgår laminatet følgende varmebehandling:

- 30 minutters opphold ved 60°C , derpå oppvarming til 65, 70 og 75°C med et opphold for hvert temperaturtrinn på 15 minutter. Under oppholdet på 75°C finner peroksydreaksjonen sted. Man avslutter med et opphold på 1 time og 30 minutter til 2 timer ved 95°C . Samlet utgjør varmebehandlingen 3 timer.

Derpå tas platelaminatet ut av ovnen uten spesielle forholdsregler og klemmene fjernes. Sikkerhetslaminatplaten er perfekt homogen optisk sett, ikke defus og uten blærer eller hulrom.

Eksempel 2

Fremstilling av flytende polymerisasjonsmasse foregår som i eksempel 1, idet man benytter en mengde av kopolymeriserbar etylakrylat på 2580 cm^3 .

Ved siden av prepareres to glassplater på $1000 \times 1600\text{ mm}$ med tykkelse 3 mm, slik det er beskrevet i eksempel 1. En av platene anbringes horisontalt med den behandlede flaten oppover og man setter på plass tettingsfugen langs kantene.

Denne rammefugen er som ovenfor laget av polyvinylklorid, men har en tykkelse på 2 mm. På rammen anbringes den andre glassplaten med den behandlede flaten nedover og man setter klemmene på plass, idet man på dette stadium, hvis man ikke allerede har gjort det, forsyner den omløpende vinylrammen med en åpning på en av sidene, fortrinnsvis i nærheten av et hjørne. Gjennom denne lille åpningen kan man innføre kopolymeriserbar væske mellom glassplatene.

Man har på denne måten oppbygget et hulrom som er helt lukket bortsett fra åpningen i rammen, idet hulrommet dannes av glassplatenes to flater og rammens sideflater. Sammensetningen reises opp i vertikal stilling idet påfyllingsåpningen vender oppover. Man heller den kopolymeriserbare blandingen i mellomrommet ved hjelp av en trakt eller annet egnet påfyllingsorgan. Laminatet anbringes i et kar som bare inneholder vann idet man samtidig påfyller kopolymeriserbar væske gjennom rammeåpningen og påfyller vann i karet, slik at nivået for polymeri-

serbar masse og vann hele tiden stiger omtrent like høyt. Denne metode for påfylling av glassplater med store dimensjoner gjør at man unngår ethvert væsovertrykk som vil ha tendens til å svinge glassplatene fra hverandre og bue den ut mer eller mindre, eller omvendt at vannet har tendens til å tvinge platene mot hverandre.

Vannet i karret oppvarmes derpå ved hjelp av en egnet oppvarmingsinnretning etter følgende program:

- 15 minutter ved 50°C , derpå økes temperaturen med 12°C pr. time inntil 95°C som man holder til en total behandlingstid på 4 timer.

Platelaminatet trekkes derpå opp av badet og gjøres rent etter opphold i et klimatiseringsskap etter følgende skjema: perioder på 12 timer ved -25°C til $+50^{\circ}\text{C}$ i fuktigheter på 50 til 95%.

Eksempel 3

Man går frem som i eksempel 2, idet man i stedet for etylakrylat benytter butylakrylat.

Fremstillingsmåten er som ovenfor og temperaturbehandlingsprogrammet er også det samme.

Mellomsjiktet i laminatet i henhold til ovenstående eksempler har en tapsfaktor på over 0,5 og opptil 0,8 for et mellomsjikt på basis av etylakrylat.

Plater fremstilt ved hjelp av klebemasser som ovenfor beskrevet har kraftig lydisolerende evne, hvilket fremgår av de vedlagte kurver. Kurvene viser differansen for lydnivået ΔL uttrykt i desibel som funksjon av frekvensen uttrykt i Hz.

Kurven på fig. 2:

- kurve B viser målinger med en lagdelt plate bestående av to glassplater med tykkelse 3 mm og et mellomsjikt av luft på 3 mm,

- kurve C viser resultater med en lagdelt plate i henhold til oppfinnelsen, bestående av to glassplater med tykkelse 3 mm og et mellomsjikt på 3 mm av kopolymerisert sammensetning i henhold til eksempel 1.

Kurven på fig. 3:

- krave C_1 dreier seg om en laminert plate i henhold til oppfinnelsen bestående av to 3 mm glassplater og et mellomsjikt på 2 mm av kopolymerisert masse ifølge eksempel 2

134629

ovenfor,

- kurve C_2 viser resultatet med en laminert glassplate ifølge oppfinnelsen med samme glass og mellomsjikttykkelser, idet dette siste som bindemiddel omfatter butylakrylat, i henhold til eksempel 3,

- kurve D dreier seg om en laminatplate bygget opp ved hjelp av glassplater og mellomsjikt med samme tykkelse, mellomsjiktet av polymerisert metylmetakrylat.

Kurvene på fig. 4:

- kurve C_3 viser resultatet med en laminatplate i henhold til oppfinnelsen bestående av to plater av glass på 3 mm og et mellomsjikt på 3 mm bestående av polymerisert etylakrylat,

- kurve C_4 viser resultatet med en laminert plate i henhold til oppfinnelsen med samme tykkelser på glass og mellom-sjikt, hvor sistnevnte inneholder butylakrylat.

Fig. 5:

- kurve C_5 og C_6 viser resultater med laminatplater ifølge oppfinnelsen, hvor begge er oppbygd av glassplater med 2 mm tykkelse og et mellomsjikt av etylakrylat med tykkelse 2 mm for C_5 og 3 mm for C_6 .

I tillegg til de lydisolerende egenskaper har laminerte glassplater i henhold til oppfinnelsen følgende fordeler:

De har meget høy støtbestandighet. Hvis man underkaster en laminert glassplate i henhold til eksempel 1 kulefallprøven, finner man at man må slippe en kule på 0,5 kg fra en høyde på 1,20 m for å knuse platen, mens man for samme tykkelse på 4,5 mm av ren glassplate finner en fallhøyde med samme kule på 0,25 m, og for herdet glass en fallhøyde på 1,20 m.

En glassplate fremstilt i henhold til eksempel 2 som gjennomgår samme fallprøve med en kule på 0,5 kg slås ikke gjennom eller knuses før man når en fallhøyde på 6 m.

Sikkerhetsglass fremstilt som ovenfor har således samme støtbestandighet som herdet glass av samme tykkelse og har samtidig de ønskede egenskaper for laminert sikkerhetsglass, særlig optisk homogenitet, fremragende motstandsevne mot aldring og løsning av mellomsjiktet, en perfekt adhesjon mellom plastsjiktet og glassbitene ved knusing på grunn av støt. Man finner likeledes at disse egenskaper overfor støt holder seg innenfor et stort temperaturområde: den samme slagbestandighet oppnås i henhold til kuleprøven ved -30 og $+60^{\circ}\text{C}$.

Med like stor mekanisk motstand kan man minske tykkelsen på glassplatene, hvilket også nedsetter m^2 -vekten.

De laminerte plater i henhold til oppfinnelsen kan fremstilles ut fra glassplater av mineralsk eller organisk opprinnelse eller av herdet forglasset eller glassaktig materiale, herdet kjemisk, forsterket kjemisk, keramisert eller krystallisert, platen kan være transparente, gjennomskinnelige eller opake, farget i massen og være forsynt med overflatebelegg.

Det mellomliggende plastsjiktet kan likeledes være gjennomskinnelig, farget, fotokromt, opaleserende, opakt og være forbundet med en film av polyetylentereftalat med "optisk kvalitet", som igjen kan være transparent, farget eller være forsynt med overflatebelegg.

Ved å anvende væskeformede kopolymeriserbare sammensetninger av ovenstående type for oppbygging av mellomsjiktet i laminatplaten ifølge oppfinnelsen, kan man fremstille produkter som samtidig har forskjellige egenskaper som skyldes disse væskeformede harpikser. Blant annet har sammensetningene følgende egenskaper:

- En lav viskositet før polymerisasjon, som bewirker homogen fordeling av polymerisasjonsinitiator og hurtig evakuering av blærer. Viskositeten kan enkelt reguleres til et nivå lavere enn 10 centipois, slik at man helt får fjernet luftblærer som stammer fra innføringen av den polymeriserbare væske mellom platene (se ovenstående eksempler) på under 10 sekunder.

- Meget høy transparens, denne grad av gjennomsiktighet kan sammenlignes med transparensen for det glasset som danner deler av laminatet.

- Permanent klarhet, de fremstillingsmåter som er beskrevet ovenfor medfører ingen forandring av væskens opprinnelige gjennomsiktighet, og flere aldringsforsøk under ekstreme forhold fremkaller ingen målbar forandring av denne optiske kvalitet.

- God adhesjon til glasset eller glassmaterialet.

- Stor filmkohesjon i sjiktet, som gjør det mulig å understøtte eller følge deformasjoner i platen uten brudd. Denne egenskap er nøye forbundet med god adhesjon til glasset. Før det oppstår brudd i sjiktet ved støt eller slag observeres en kraftig plastisk og ikke-elastisk deformasjon, brudd i mel-

lomsjiktet er således siste trinn før ødeleggelse av vinduet.

- Jevn brytningsindeks etter polymerisasjon.
- Krymping etter polymerisasjon og herding bevirker en spenningstilstand mot glasset som er gunstig for laminatets mekaniske styrke, krympingen er mellom 10 og 20%.

- Opprettholdelse av de optiske og mekaniske egenskaper med tiden og ved ekstreme temperaturer, et opphold på 500 timer under bestråling fra en lampe av typen Xenotest som utsender solstråler, bevirker således ingen nedbrytning. Det samme gjelder en serie på 50 perioder av 12 timer hvor hver periode består i å bringe prøvestykket fra $+60$ til -30°C og tilbake til $+60^{\circ}\text{C}$ under en relativ fuktighet på 90%.

- Fuktighetsbestandigheten for sjiktkantene, ovenstående forsøk viser dette.

- Lettvint polymerisasjon som gjør det mulig å avkorte varmebehandlingsperioden (minst 3 timer) og å benytte moderate temperaturer (under 95°C) under trykk.

- Gunstig sammensetning med hensyn til tilsetninger som skal gi optiske egenskaper, f.eks. lysstabilitet, farging etc.

- Forenelighet med sterke plastfilmer, eksempelvis på basis av polyetylentereftalat som f.eks. forhandles under betegnelsen "Terphane", "Mylar" etc.

- En egenvekt på omkring 1.

Foreneligheten med plastfilmer er særlig interessant fordi dette muliggjør fremstilling av transparente laminerte glassplater med nye egenskaper, idet man i mellomsjiktet anbringer en film av polyetylentereftalat med tykkelse under 100 mikron og med såkalt "optisk kvalitet". Denne innlagte plastfilm kan selv være farget, gjennomskinnelig, metallisert, den kan ha en viss overflatestruktur og generelt ha slike optiske egenskaper eller geometrisk form som gir laminatglasset en spesiell egenskap. Man får da en laminatglassplate med perfekte optiske egenskaper og som har meget høy støtbestandighet og en videre øket sikkerhet ved at glasset selv i knust tilstand fortsatt vil kunne holde to områder hermetisk fra hverandre.

Det faktum at egenvekten for polymeren er omtrent lik 1 medfører den store fordel under fremstilling av platene ved nedsenking i en beholder som inneholder vann, at man konstant

har samme indre og ytre trykk mot glassplatene som omslutter det lukkede rommet, samt den væsketette omløpende ramme.

Man kan tenke seg en kontinuerlig fremstilling utfra de ovenstående eksempler, idet man for eksempel benytter fremgangsmåten i eksempel 1, dvs. i horisontal stilling.

På en bane av glass som fremmates jevnt anordnes to sidebånd som skal omslutte den polymeriserbare væsken og som definerer tykkelsen på filmen etter polymerisasjonen. Derpå heller man inn gjennom et egnet organ den polymeriserbare væsken som er innstilt på en ønsket viskositet. Beholderen som er dannet og fylt på denne måten, transporteres derpå i tilstrekkelig lang tid til å oppnå en fullstending blårefri tilstand og føres derpå under og i kontakt med en overliggende glassplate som således lukker det oppfylte rom. Derpå føres det hele gjennom en varmebehandlingstunnel med egnet lengde hvor laminatet alt etter fremmatningshastigheten gjennomgår den ønskede temperaturbehandling. Den laminerte plate som således foreligger i bådform kommer ut av ovnstunnelen og avkjøles samt oppskjæres.

En slik kontinuerlig fremstilling er særlig økonomisk for fremstilling av plane sikkerhetsglass beregnet på bygningsformål.

P a t e n t k r a v

1. Laminat, spesielt glasslaminat, som spesielt har gode lydisolerende egenskaper, bestående av to plater av glass eller glassaktig materiale, hvilke er skilt fra hverandre av et mellomsjikt, hvorved glassplatenes eller de av glassaktig materiale bestående platers tykkelser (h_1 , h_2) er mindre enn $20/C_L$, fortrinnsvis omtrent $10/C_L$, der C_L er longitudinelle bølgers utbredningshastighet i materialet, laminatets skjærmodul er minst lik mellomsjiktets og mellomsjiktets tapsefaktor er minst 0,2, fortrinnsvis minst 0,5, k a r a k t e r i s e r t v e d at mellomsjiktet består av et plastmateriale, fremstilt av en kopolymeriserbar blanding av (a) en eller flere oligoestere som inneholder maleinsyregrupper, hver og én med en fri syrefunksjon, og hvilke er oppnådd ved omsetning av maleinsyreanhydrid med en eller flere polyhydroksylforbindelser i forholdet 1 mol maleinsyreanhydrid pr. hydroksylgruppe i polyhydroksylforbindelsen

eller -forbindelsene, (b) en eller flere kryssbindbare vinylmonomerer, hvilke utgjør 10-70% av den polymeriserbare blanding, samt (c) minst en polymeriseringsinhibitor, hvilken utgjør 30-300 ppm av blandingens vekt.

2. Laminat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte oligoestere er oppnådd ved omsetning av maleinsyreanhydrid med polyhydroksylforbindelser som inneholder minst to hydroksylgrupper og som er valgt blant mettede eller umettede alifatiske alkoholer, cykloalifatiske eller aromatiske alkoholer, hvilke kan være substituerte med alkyl- eller alkoksygrupper eller med halogenatomer, samt i sitt molekyl kan inneholde en eller flere estere- og/eller eter- og/eller amid- og/eller uretanger.

3. Laminat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyhydroksylforbindelsene består av 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol, neopentylglykol, trimetylolpropan eller glycerol.

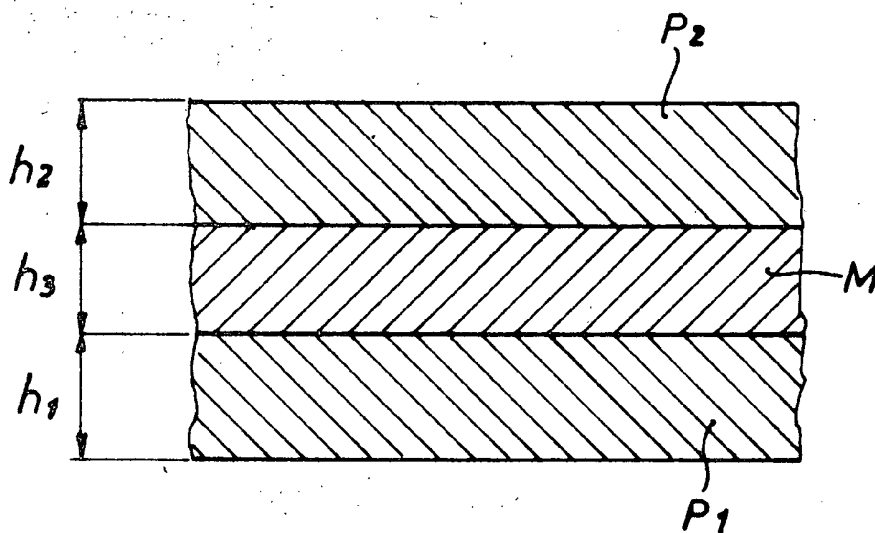
4. Laminat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de kryssbindbare vinylmonomerer består av styren, klorstyren, vinyltoluen, divinylbenzen, akrylsyre- eller metakrylsyreestere av lange alkanoler, vinylacetat, -propionat eller -pivalat, diallylftalat, triallylcyanurat, 1,3-butandiolmetakrylat eller en alkylvinyleter.

5. Laminat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeriseringsinhibitoren er en paratertiær butylkatekol, hydrokinonmonometyleter, hydrokinonmonoetyleter, benzo-kinon, tert.butyl-2,5-hydrokinon, koppernaftenat eller hydrokinon.

6. Laminat ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at glassplatenes tykkelser (h_1 , h_2) er slike at de tilfredsstiller ligningen $\rho_1 h_1 = \rho_2 h_2$, der ρ_1 og ρ_2 er glassplatenes tettheter, hvilket, hvis de to skiver består av identisk like stoffer, medfører at laminatet fortrinnsvis er symmetrisk, dvs. $h_1 = h_2$.

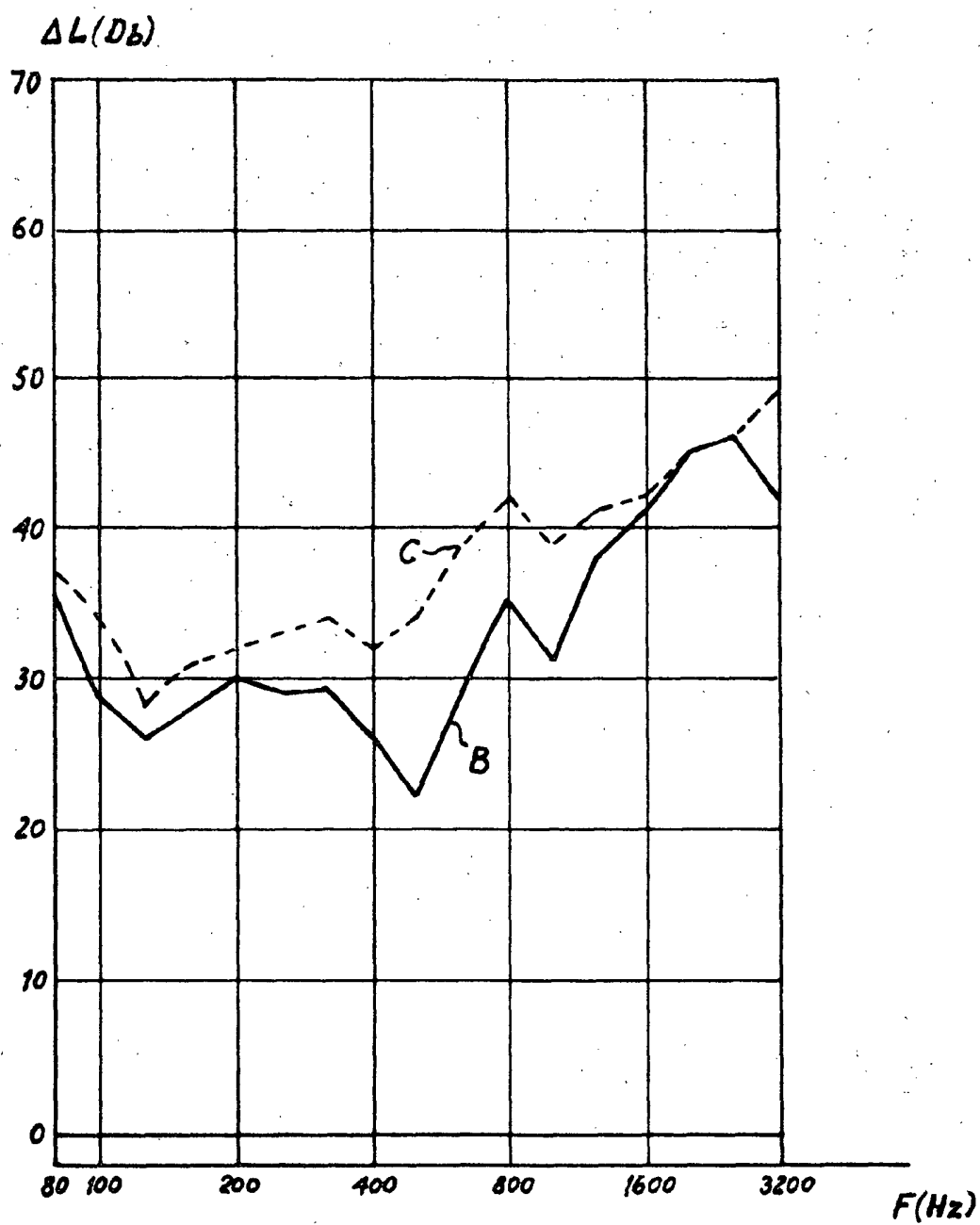
134629

FIG. 1



134629

FIG. 2



134629

FIG. 3

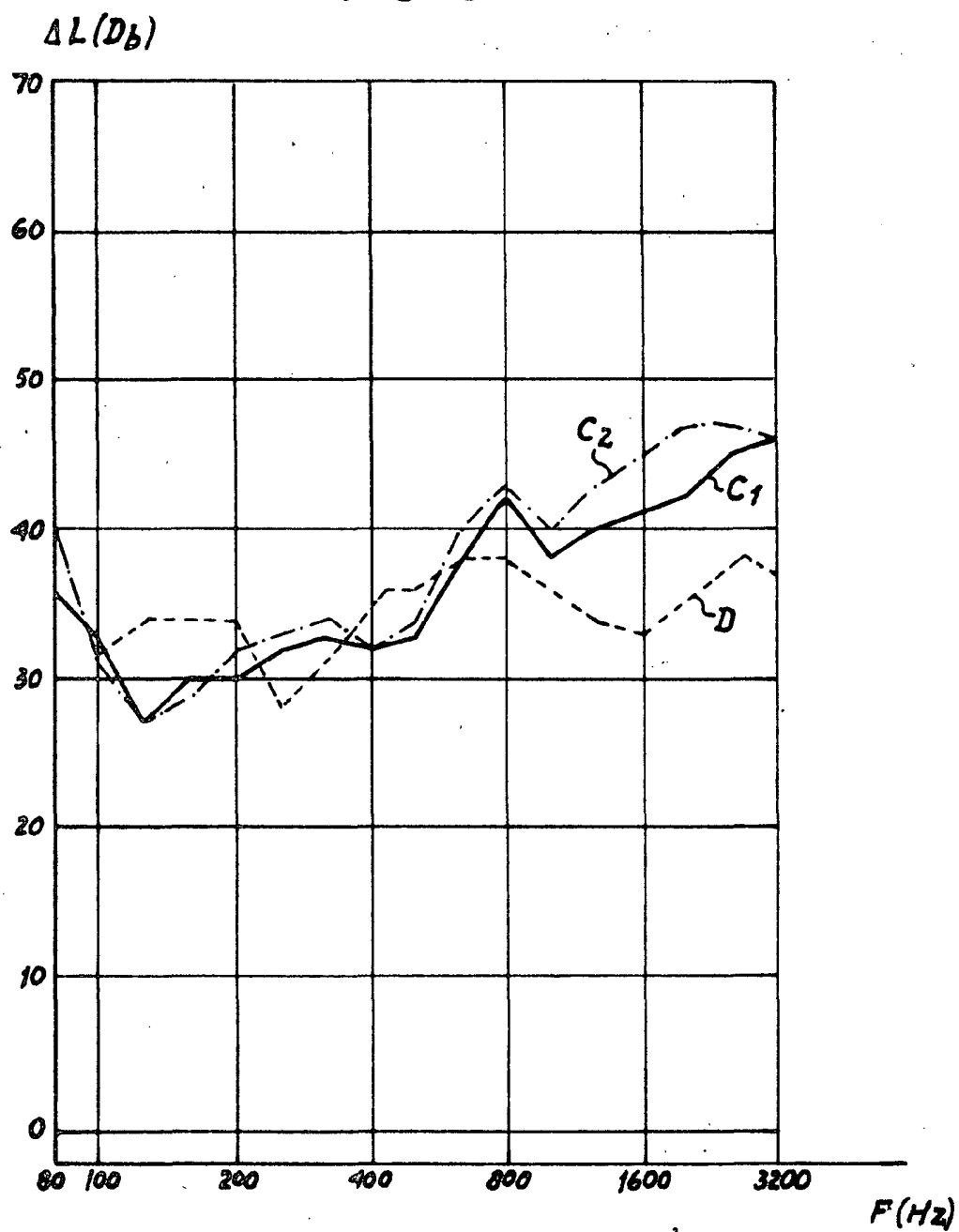
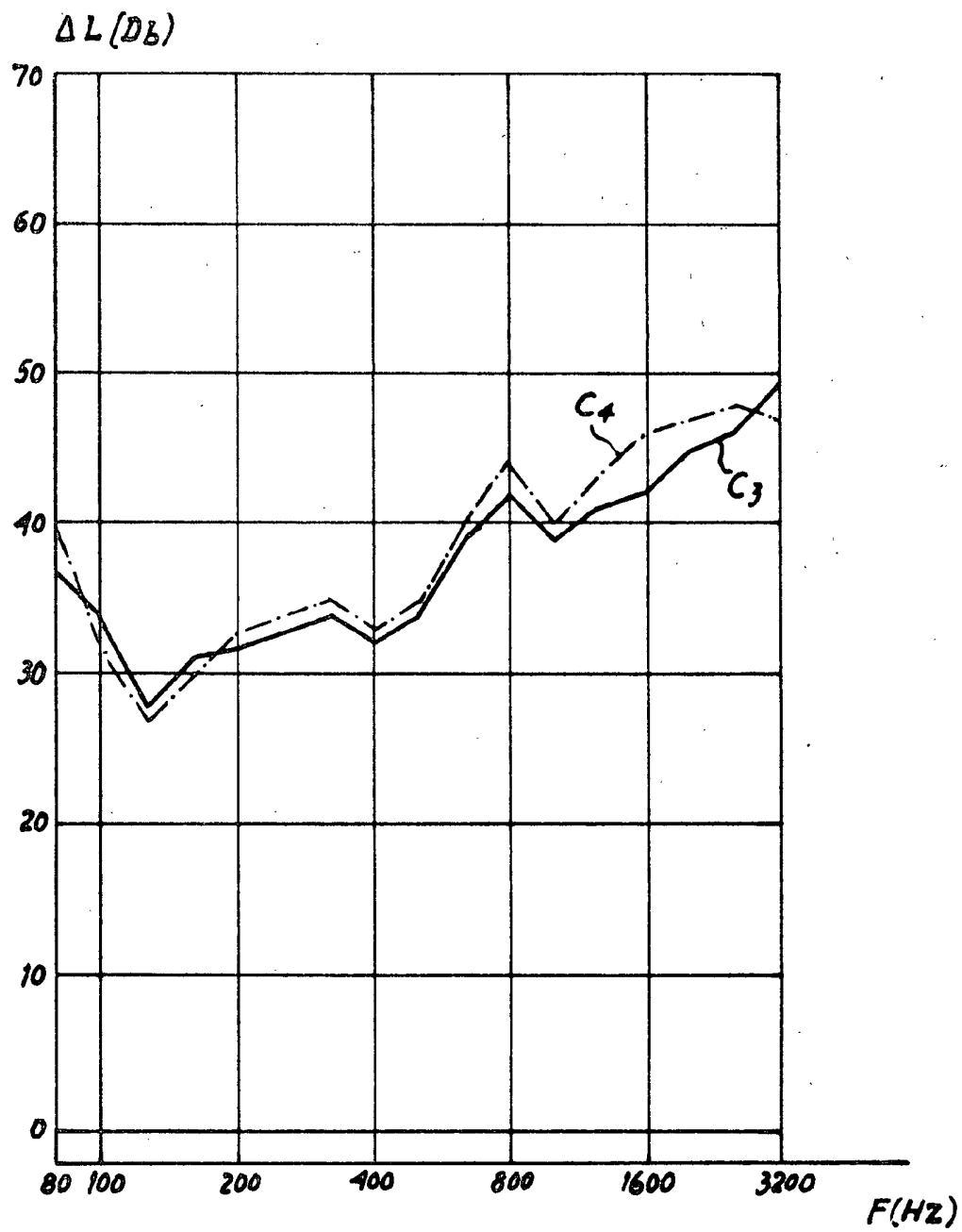


FIG. 4



134629

FIG. 5

