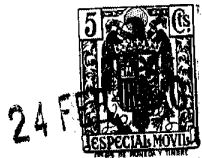


148057

1 48057



24 FEB. 1940

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INTRODUCCION  
en  
ESPAÑA  
por DIEZ años

a nombre de la CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORPORATION,  
entidad norte-americana, establecida en 30, East 42 nd.  
Street, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

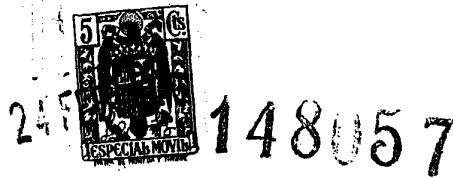
"UN METODO DE HACER ARTICULOS  
COMPUESTOS DE VIDRIO LAMINADO".

===O===O===O===O===O===O===O===O===O===O===O===O===O===

Este invención se refiere a estructuras de vidrio laminado del tipo conocido con la denominación de vidrios inastillables o de seguridad.

Son conocidas las estructuras de vidrio laminado inestillable en las que una lámina por lo menos de vi-

5



10 drio está adherida a una lámina de materia plástica o me-  
nos fragil. Al construir estas estructuras compuestas,  
la primera dificultad que se ha encontrado es la de ase-  
gurar la conveniente adherencia entre el vidrio y la ma-  
teria plástica. No solamente es necesario que el vidrio  
15 y la materia plástica estén firmemente adheridos entre  
sí, sino que esta adherencia debe persistir indefinidamen-  
te, cualesquiera que sean los accidentes a que esté ex-  
puesta la estructura laminada. Además, esta estructura  
debe ser transparente e incolora y conservar permanente-  
mente estas características, aun después de prolongada  
20 exposición a la luz y al calor. Otro requisito del vi-  
drio inastillable es la resistencia a los cambios de tem-  
peratura. La parte plástica de la estructura debe perma-  
necer sólida y flexible a bajas temperaturas y no debe  
ablandarse excesivamente a temperaturas elevadas, de ma-  
nera que, si se rompe el vidrio, el choque sea absorbido  
por la masa plástica y los fragmentos del vidrio queden  
adheridos a ella.

25 Puede decirse que las características indica-  
das son las de un vidrio inastillable ideal. Ninguna de  
las estructuras hasta ahora conocidas posee todas estas  
propiedades y el principal defecto de las estructuras de  
vidrio laminado conocidas es que la parte plástica no es  
30 suficientemente flexible a bajas temperaturas.

El presente invento tiene por objeto subsanar  
estos defectos en las estructuras de vidrio laminado inas-  
tillable y producir un vidrio laminado que tenga todas las  
propiedades de un vidrio de seguridad ideal en mayor gra-



24 FEB 1961 148057

35 do que las estructuras hasta ahora conocidas.

Este objeto puede lograrse empleando como parte plástica de dichas estructuras ciertas sustancias resinosas artificiales que se producen por la reacción incompleta del alcohol polivinílico con los aldehidos.

40 Es sabido que el alcohol polivinílico (que se obtiene por saponificación o por hidrólisis de éteres vinílicos polimerizados) puede reaccionar con aldehidos para formar materias resinosas. Estas materias son termoplásticas y difieren del mismo alcohol polivinílico en  
45 que no son solubles en agua, pero son solubles en gran número de sustancias orgánicas, incluyendo muchos disolventes insolubles en agua. Como en el caso de los simples alcoholes, el alcohol polivinílico se combina con los aldehidos en la proporción de dos equivalentes moleculares  
50 de su monómero teórico por cada molécula de aldehido. Por el hecho de ser los productos de esta reacción análogos a los diéteres alquilidénicos o acetales, pueden denominarse resinas de acetal polivinílico. El grado en que los grupos hidroxílicos de la macromolécula polivinílica se  
55 han combinado con el aldehido en la resina de acetal polivinílico puede indicarse con la denominación de acetali- zación centesimal.

Las resinas de acetal polivinílico pueden combinarse con plastificantes para producir compuestos plásticos blandos. Debido a su solubilidad en disolventes orgánicos, estas resinas son completamente miscibles con los plastificantes usuales, y una vez hechas plásticas se conducen en gran parte del mismo modo que otras resinas y éte..



- 4 - 2459

148057

65 res de la celulosa solubles en plastificantes; es decir,  
que la plasticidad de los compuestos es proporcional a  
la cantidad de plastificante incorporado al mismo tiempo  
que la tensión de rotura y la temperatura de fusión decre-  
cen progresivamente a medida que va aumentando la canti-  
dad de plastificante, y, como resultado de ésto, las re-  
70 sinas de acetal polivinílico suficientemente plásticas  
para formar compuestos que reúnan buenas condiciones de  
flexibilidad y extensibilidad, sufren una marcada pérdi-  
da en cuanto a la resistencia y estos compuestos se ablan-  
dan a temperaturas demasiado bajas.

75 He descubierto una clase de resinas de acetal  
polivinílico que reúnen excelentes condiciones para uti-  
lizarla como materia plástica en la fabricación de vidrios  
laminados inastillables, por estar libres de los defectos  
que quedan indicados. Estas resinas pueden reducirse a  
80 estado comoidal con plastificantes insolubles en agua pa-  
ra producir compuestos excelentes en cuanto a transparen-  
cia y adhesividad que reúnen condiciones permanentes de  
flexibilidad, extensibilidad y elasticidad, asociadas a  
una gran resistencia y tenacidad. Además, estas nuevas  
85 resinas, una vez que han adquirido plasticidad no se ablan-  
dan a temperaturas tan bajas como las resinas de acetal  
polivinílico ya conocidas.

90 Las resinas de acetal polivinílico objeto de  
esta invención no son solubles en agua, pero, a diferencia  
de lo que ocurre con las resinas usuales de acetal polivi-  
nílico, tampoco son en general solubles a las temperaturas  
ordinarias en disolventes orgánicos insolubles en agua.

95 (Por temperaturas ordinarias entendemos temperaturas inferiores a 40° C). Por esta razón no las disuelven los éteres plastificantes, aunque las nuevas resinas tienen la única propiedad de disolver cantidades suficientes de éteres plastificantes, para producir compuestos suficientemente plásticos.

100 Estas nuevas resinas, que tan admirablemente se prestan a ser empleadas en las estructuras de vidrio laminado, pueden denominarse resinas de acetal polivinílico parcial, pues comprenden polímeros vinílicos en los que proporciones definidas de los grupos funcionales están combinadas, con unión de tipo acetálico, con ciertos  
105 tos aldehidos, al mismo tiempo que prácticamente los restantes grupos funcionales persisten como grupos hidroxílicos libres. Las resinas de acetal polivinílico parcial a que esta invención se refiere pueden resultar de la reacción incompleta de determinados aldehidos con alcohol polivinílico, y esta reacción puede producirse simultanea-  
110 mente con la formación de alcohol polivinílico a partir de los éteres polivinílicos, o después de esta formación. En general, estas resinas deben obtenerse partiendo de compuestos polivinílicos, como alcohol polivinílico o éte-  
115 res cuyo peso molecular sea por lo menos de 7.000, con objeto de obtener compuestos de suficiente resistencia a la tracción, y es conveniente obtenerlas de compuestos polivinílicos cuyo peso molecular sea por lo menos de 15.000. Las resinas derivadas de compuestos polivinílicos cuyo pe-  
120 so molecular sea superior a 25.000 dan compuestos plásticos de resistencia a la tracción excepcionalmente elevada



FEB. 1940

148057

125 y son las resinas preferidas en esta invención. (Los pesos moleculares a que se hace aquí referencia se calculan por medio de la fórmula de Staudinger para las determinaciones de la viscosidad de las soluciones).

130 Se han propuesto varios procedimientos para obtener resinas de acetal polivinílico parcial y esta invención es aplicable a la fabricación de estructuras de vidrio laminado con resinas que tengan las propiedades que quedan indicadas, cualquiera que sea el procedimiento empleado para obtenerlas.

135 No todas las resinas de acetal polivinílico parcial tienen las propiedades deseables, ni todas estas resinas son apropiadas para la fabricación de estructuras de vidrio laminado inastillable. Las resinas a que esta invención se refiere están limitadas tanto por la naturaleza como por la cantidad del aldehído que contienen en la molécula. No solo aumenta la solubilidad de las resinas de acetal polivinílico en mayor número de disolventes orgánicos (y como consecuencia de esto disminuye su poder absorbente de agua) a medida que aumente el grado de acetalización, sino que esta solubilidad aumenta también a medida que crece el peso molecular del aldehído empleado, y cada uno de estos factores contribuye por sí solo a que las resinas se ablanden a temperaturas más bajas. Así, las resinas preparadas con formaldehído, aun cuando sea muy elevado el grado de acetalización, conservan excesiva afinidad por el agua, se ablandan a temperaturas excesivamente altas y su poder disolvente de los éteres plastificantes o su compatibilidad con éstos es in-

140

145

150



155

suficiente para que sea conveniente su empleo en la obtención de compuestos plásticos. No parece que el formaldehído reaccione con el alcohol polivinílico en la forma normal de otros aldehídos, y no es posible obtener solamente con formaldehído, independientemente del grado de acetalización, una resina de acetal polivinílico que tenga las notables propiedades características de las resinas apropiadas para poner en práctica esta invención.

160

Las resinas obtenidas con aldehídos de peso molecular superior al del hexaldehído, aun cuando su grado de acetación no pase de 30% a 35%, no son tampoco deseables por las razones que quedan expuestas.

165

Las resinas de acetal polivinílico parcial objeto de esta invención se pueden obtener con aldehídos alifáticos que tengan de dos a seis átomos de carbono en su molécula, aldehídos preferentemente saturados y de cadena carbonada abierta. El grado de acetalización para obtener con aldehídos de este grupo resinas que reúnan las propiedades deseadas depende del aldehído empleado, pero los límites convenientes para todos los aldehídos de este grupo son muy amplios y están comprendidos entre 33% y 95%, independientemente de que se emplee uno solo o varios conjuntamente para obtener resinas de acetal polivinílico parcial con mezclas de aldehídos cuya cantidad total esté dentro de estos límites.

170

Específicamente se prefieren las resinas de acetal polivinílico obtenidas con aldehído butírico, propiónico y valérico en el orden indicado. Las resinas más deseables son las acetalizadas entre 52% y 92% aproximadamente con aldehído propiónico,

175



180 entre 42% y 82% aproximadamente con aldehido butírico y  
entre 33% y 62% con aldehido valérico. De este grupo he  
comprobado que las mejores resinas son las acetalizadas  
con aldehido butírico entre 54% y 78% aproximadamente, con  
aldehido propiónico entre 62% y 88% aproximadamente y con  
185 aldehido valérico entre 39% y 58% aproximadamente.

Las clases de resinas incluidas dentro de los  
fines de esta invención se ilustran con los adjuntos di-  
bujos.

190 La figura 1 es una gráfica en la que se com-  
paran las temperaturas relativas a que se ablandan varias  
resinas de acetal polivinílico y se definen gráficamente  
las resinas de mi invención.

195 La figura 2 es una comparación gráfica de cier-  
tas propiedades de dos resinas de acetal polivinílico es-  
pecíficas.

La figura 3 es una comparación gráfica de un  
vidrio laminado fabricado con arreglo a esta invención y  
otras clases de vidrio laminado.

200 Con referencia a la figura 1, las curvas iso-  
térmicas muestran cómo las temperaturas de ablandamiento  
de las resinas de acetal polivinílico cambien con el gra-  
do y la clase de acetalización. Dentro del campo de com-  
posición representado por esta gráfica, el area incluida  
dentro de la curva A indica aproximadamente los límites  
205 de la composición de resinas deseables y la pequeña area  
incluida dentro de la curva B y dentro del area mas am-  
plia de la curva A indica en general la composición de  
las resinas preferidas conforme a esta invención.



148057

210 Las resinas incluidas dentro de la curva A de  
la figura 1 tienen ciertas características en cuanto a la  
solubilidad en disolventes no acuosos. Por ejemplo, son  
en general insolubles a las temperaturas ordinarias en lí-  
quidos insolubles en agua, como hidrocarburos alifáticos  
y aromáticos, dicloruro de etileno, cloroformo, cloruro  
215 de metileno, acetato de etilo, etc., con la excepción de  
que algunos de los hidrocarburos clorados pueden disol-  
ver algunas porciones de las resinas descritas de grado  
de acetilación más alto. Estas resinas son en general  
solubles en líquidos solubles en agua, como alcoholes,  
220 éteres monoalquilglicólicos y otros análogos, excepto los  
acetales polivinílicos derivados del aldehído valérico,  
que son insolubles en los alcoholes bajos. Como los hi-  
drocarburos clorados, las quetonas pueden disolver porcio-  
nes de las resinas de grado de acetalización más alto, pe-  
225 ro esta solubilidad parcial en las quetonas y los hidro-  
carburos clorados no indica en modo alguno que dichas re-  
sinas estén fuera del grupo de las que tienen las nota-  
bles propiedades que se han descrito. De hecho la caracte-  
rística más notable de una de estas resinas (que hecha  
230 plástica tiene una elevada tensión de rotura y gran exten-  
sibilidad) es su virtual insolubilidad en éteres plasti-  
ficantes, asociada a la capacidad de la resina de absorber  
suficientes cantidades de estos éteres para producir un  
compuesto de plasticidad conveniente. Ninguna de estas  
235 resinas es en ningún caso soluble en agua. Las que están  
a la izquierda del área deseable y sobre ella son solubles  
en metanol, pero absorben gran cantidad de agua, no son su-



148057

240 ficientemente compatibles con los éteres plastificantes  
y no tiene suficiente termoplaticidad. Las resinas que  
están a la derecha del area deseable y debajo de ella son  
demasiado termoplásticas y miscibles con éteres plastifi-  
cantes en cualquier proporción a la temperatura ambiente.

245 Desde el punto de vista de la resistencia a la  
tracción puede decirse que la característica más extraor-  
dinaria y deseable de esta clase de resinas es que cuando se  
combinan con un plastificante que no las disuelve a las  
temperaturas ordinarias, tienen alargamientos relativamen-  
te altos con tensiones de rotura sorprendentemente eleva-  
das. La figura 2 ilustra este punto. Esta figura presen-  
250 ta gráficamente las características de resistencia a la  
tracción de dos compuestos plásticos ensayados en idénti-  
cas condiciones. La curva C representa el ensayo de una  
resina comprendida en esta invención y fué trazada en vis-  
ta de los datos obtenidos con un compuesto de 69% en peso  
255 de resina de acetal polivinílico parcial, acetalizada en  
un 66% con aldehido butírico y hecha plástica con 31% en  
peso de di (2-etilbutirato) de trietilenglicol. A las  
temperaturas atmosféricas esta resina es insoluble en el  
plastificante. Por la curva C se ve que este compuesto  
260 tenia un alargamiento de 250% aproximadamente, con una ten-  
sión de rotura bastante superior a 210,75 kg. por cm<sup>2</sup>. La  
curva D representa las propiedades de resistencia a la  
tracción de algunos compuestos que contenian también 31%  
en peso de di (2-etilbutirato) de trietilenglicol y 69% en  
265 peso de resina de acetal polivinílico, pero la resina en  
este caso estaba acetalizada en más de 85% con aldehido



24 FEB 148057

270 butírico y era casi completamente soluble en el plastifi-  
cante a las temperaturas ordinarias. Por la curva D se  
ve que este compuesto era muy distinto del representado  
por la curva C, porque, aunque su alargamiento fué alre-  
dedor de 300%, su tensión de rotura fué inferior a 5 7,03  
kg por cm<sup>2</sup>.

275 Esta elasticidad de los compuestos plásticos  
es la que hace que las resinas de acetal polivinílico par-  
cial descritas sean tan útiles para la fabricación de ví-  
drios inastillables y lo que las distingue también de los  
acetales polivinílicos conocidos.

280 Aunque la cantidad de plastificante que se pue-  
de incorporar a estas resinas para hacerlas plásticas no  
está limitada, los compuestos más deseables contienen de  
25% a 50% aproximadamente de plastificante en peso y la  
proporción preferida es alrededor de 30% en peso del com-  
puesto total.

285 Hay varios procedimientos para incorporar los  
éteres plastificantes a las resinas. Así, se puede ama-  
sar una mezcla de la resina y del plastificante a tempe-  
ratura suficientemente alta para hacer homogénea la masa,  
o pueden combinarse con el auxilio de un fluido volátil,  
que puede no ser disolvente de la resina o disolvente par-  
290 cial de ésta, eliminando el fluido, bien durante la incor-  
poración del plastificante o al laminar el compuesto. Co-  
mo la resina granulada o pulverizada por regla general ab-  
sorberá el plastificante a la temperatura ambiente sin que  
se aglomeren las partículas, es generalmente preferible la  
295 adición de un fluido volátil que no disuelva apreciablemen-



300

te la resina, pero la hincha, porque con este procedimiento basta amasar la mezcla durante un tiempo relativamente corto a una temperatura ligeramente elevada para obtener un compuesto transparente y homogéneo, y las láminas hechas con él están absolutamente libres de arrugas y de partículas de resina aglomeradas.

305

Aunque pueden usarse con resultados satisfactorios líquidos volátiles que son miscibles con el eter plastificante (como la acetona o el eter), no es necesario que el líquido volátil sea miscible, y pueden obtenerse compuestos excepcionalmente homogéneos incorporando el plastificante con el auxilio de líquidos no miscibles, como el agua. Generalmente la resina granulada contiene una

310

cantidad considerable de agua ocluida al salir del aparato de reacción en que se prepara. Este producto húmedo se puede incorporar al plastificante directamente mezclando ambos cuerpos a una temperatura elevada. Con esto una gran parte del agua se separa de la mezcla y se puede decantar o evaporar. Cuando la masa se vuelve transparente,

315

la cantidad de agua habrá descendido bastante y el resto se puede eliminar completamente manteniendo durante unas horas el compuesto a la temperatura de 60° aproximadamente.

320

Después que la resina ha adquirido plasticidad con el eter gelatinizante la masa plástica se moldea en láminas por presión, por calandrado o por evaporación de una solución del compuesto. Si se emplea el último procedimiento se puede extender directamente la solución sobre el vidrio y se evapora el disolvente para obtener la lámina ya adherida a la lámina de vidrio. Sin embargo, en



448057

325 general es mejor hacer la lámina de resina del espesor  
deseado y después adherirla a la lámina de vidrio por presión en caliente. Cualquiera de los procedimientos empleados para prensar o laminar materias plásticas es aplicable a la fabricación de láminas de resina de acetal  
330 polivinílico parcial, puesto que estas resinas se prestan más fácilmente a esta operación que otras materias plásticas conocidas. Se obtienen resultados especialmente ventajosos cuando la masa plástica que se ha de prensar contiene un 2% aproximadamente de agua, o, si se emplea el  
335 calandrado, se puede operar ventajosamente con una cantidad de agua del 5% al 12%. Esta agua se elimina secando las láminas a la temperatura de 60° C antes de adherirlas al vidrio.

Las láminas hechas con estas masas plásticas  
340 se adhieren a las láminas de vidrio por presión en caliente por el procedimiento denominado del autoclave. Las presiones y las temperaturas para fabricar las estructuras de vidrio laminado pueden variar dentro de límites bastante amplios; sin embargo, la mejor combinación se  
345 obtiene cuando se emplea la presión mínima para obtener la conveniente adherencia entre el vidrio y la resina a temperatura inferior al punto de fusión de la masa plástica. En general se ha comprobado que dan resultados satisfactorios las presiones de 7,03 kg. a 21,1 kg. por cm<sup>2</sup>.  
350 y temperaturas aproximadamente de 90° a 150° C.

Con objeto de ilustrar algunos de los procedimientos típicos empleados para fabricar las estructuras de vidrio laminado conforme a esta invención se ofrecen los siguientes ejemplos:



355

Ejemplo I

360

365

370

375

380

Se disolvieron 90 partes en peso de dibutilftalato en doscientas partes en peso de eter dietílico, agitando esta solución con 200 partes en peso de un acetal polivinílico parcial, acetalizado en un 66% aproximadamente con aldehído butírico. Después de tener treinta minutos la masa en reposo a unos 50° C aproximadamente, se separó la mayor parte del eter en un laminador diferencial a una temperatura de 40° a 60° C; después se laminó el compuesto a 80° C durante unos minutos para eliminar los últimos restos de eter y se pasó una lámina gruesa por una calandra, cuyos cilindros estaban a una temperatura de 70° C, obteniéndose una lámina de 0,63 milímetros de espesor con una sola pasada entre dos cilindros animados de velocidades casi iguales. Esta lámina era transparente, sin burbujas y tenía las superficies perfectamente lisas. Después de sacarla de la calandra se colocó cuidadosamente sobre una lámina de vidrio bien limpia, teniendo cuidado de impedir que quedasen grandes burbujas de aire entre el vidrio y la masa plástica, se cubrió luego ésta con otra lámina de vidrio y se pasó esta especie de "emparedado" por entre un par de cilindros para eliminar todo el aire que hubiera quedado interpuesto. Para obtener una perfecta y uniforme adherencia entre el vidrio y la masa plástica se introdujo el "emparedado" en un autoclave calentado por vapor, cubriéndolo por completo con etilenglicol. Una vez cerrado el autoclave se elevó la temperatura del glicol a 120° C aproximadamente, aumentando la presión a 10,55 kg por cm<sup>2</sup> mediante aire comprimido.



385

Estas condiciones se mantuvieron durante corto tiempo, enfriándose después paulatinamente el glicol con una corriente de agua fría, manteniendo constante la presión para evitar que se formasen burbujas de aire entre el vidrio y la masa plástica. Cuando el glicol se había enfriado hasta 75° C aproximadamente se suspendió la presión y se sacó el "emparedado" enfriado a la temperatura de la habitación y se lavó con agua para eliminar el glicol adherido. La estructura de vidrio laminado obtenida por este procedimiento era perfectamente transparente y homogénea y estaba por completo libre de burbujas.

390

395

#### Ejemplo II

400

405

410

En un recipiente abierto se calentaron durante veinte minutos aproximadamente a una temperatura de 90° a 100° C 69 partes en peso de la resina de acetal polivinílico descrita en el ejemplo I, bien seca, y 64 partes en peso de agua destilada. Transcurrido este tiempo se añadieron a la masa, agitando, 31 partes en peso de di (beta-butoxiethyl) ftalato. Después de permanecer en reposo una noche, se llevó la masa a un laminador diferencial de cilindros calentados interiormente por vapor, a una presión de 0,703 kg. aproximadamente por cm<sup>2</sup>. La masa pasó rápidamente con eliminación de agua, y después de 3 a 4 minutos era enteramente transparente y homogénea. La cantidad de agua había disminuido hasta un 1% o 2% y se introdujo la masa en una prensa hidráulica. Manteniendo la temperatura del cilindro entre 100° y 135° C y la del molde aproximadamente a 145° C, la resina quedó transformada en una lámina, que fué en friada inmediata-



415 mente por inmersión en agua fría. Las láminas obtenidas por este procedimiento, uniformes, de superficies lisas y exentas de burbujas se interpusieron entre láminas de vidrio y se adhirieron a estas como se dice en el ejemplo I, para formar una estructura de vidrio inastillable perfectamente transparente y homogénea.

#### Ejemplo III

420 En la fase final de preparación se tomó una resina de acetal polivinílico parcial, preparada partiendo del acetato polivinílico, con un peso molecular medio de 27.000 aproximadamente, acetalizada en un 67% con aldehído butírico. En esta fase se comprobó que la parte  
425 sólida de la resina representaba el 50% en peso y el resto era agua. A 13 partes en peso de esta resina húmeda se añadieron 3,1 partes en peso de di (2-etilbutirato) de trietilmenglicol, mezclando la masa húmeda en una mezcladora. Se continuó la operación, permitiendo al agua  
430 evaporarse hasta que la masa fué completamente homogénea y permaneciendo la temperatura inferior a 110° C. En este momento se detuvo la evaporación del agua cerrando parcialmente la caja de la mezcladora y elevando la cantidad de agua aproximadamente a 8% mediante adición de agua destilada. Se enfrió entonces la caja hasta una temperatura  
435 de 90° C y se vació en un laminador de dos cilindros a una temperatura aproximadamente de 40° C. Después de una doble pasada, la lámina gruesa de materia plástica pasó a una calandra, cuyos cilindros estaban a 71° C. Con  
440 una sola pasada entre dos cilindros que giraban a velocidades casi iguales, se obtuvieron láminas de 0,25 y 0,38



148057

milímetros de espesor, limpias y transparentes, exentas  
 de burbujas y de superficies lisas, con una variación en  
 toda la superficie de 0,076 milímetros. Cuando se saca-  
 445 ron las láminas de la calandra se espolvorearon con bicar-  
 bonato sódico para impedir que se pegasen al doblarlas o  
 enrollarlas. Antes de aplicarlas sobre el vidrio se eli-  
 minó el polvo lavándolas con agua y se secaron durante al-  
 gún tiempo a 60° C aproximadamente para eliminar el res-  
 450 to de agua, se interpusieron entre láminas de vidrio y se  
 procedió como en el ejemplo I.

Este producto, como la estructura laminada an-  
 teriormente descrita era incoloro y transparente y se con-  
 servó así indefinidamente.

455 Los ensayos con estructuras de vidrio lamina-  
 do hechas conforme a esta invención, han demostrado que  
 son muy superiores a los vidrios inastillables conocidos,  
 tanto por su resistencia al astillamiento como por la que  
 oponen al deterioro por la acción de la luz actínica. En  
 460 el cuadro adjunto pueden verse los resultados de la com-  
 paración, en cuanto a la resistencia al astillamiento, de  
 estos vidrios laminados con otros conocidos; en este cua-  
 dro se indican las alturas desde las cuales hay que dejar  
 caer una bola de acero de 186,63 gramos sobre una muestra  
 465 de vidrio laminado de 77,42 cm<sup>2</sup> para romperla. En estos  
 ensayos se da por roto el vidrio cuando la bola lo pene-  
 tra.

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*



148057

Láminas re- forzadas	Espesor de las láminas (milímetros)	Altura (metros)		
		0° F	70° F	120°
470 E	0,635	12,2	30,48	13,72
F	0,762	No se rompió a		39,62
G	0,508	0,762	6,1	6,71
H	0,635	0,61	112,2	3,66
J	0,635	0,61	9,14	9,8

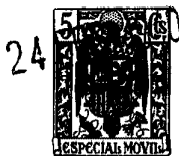
475 Las láminas reforzadas E y F estaban preparadas conforme a esta invención y eran idénticas excepto en cuanto al espesor. Las láminas E y F eran de un compuesto de resina de acetal polivinílico parcial, acetalizada en un 66 % con aldehído butírico combinado con di (2-etilbutirato) de trietilenglicol hasta un 31 % en peso del compuesto. La lámina G era un compuesto de nitrocelulosa plástica; la lámina H era un compuesto plástico de resina de acrilato polimerizado y la lámina J era un compuesto de acetato de celulosa uplástico. Las láminas G, H y J

480

485 habían sido fabricadas con materiales existentes en el comercio, de los empleados hasta ahora en la fabricación de vidrios inastillables.

490 Para ilustrar con mayor claridad la extraordinaria diferencia entre los vidrios inastillables fabricados conforme a esta invención y los demás vidrios de esta clase, los datos del cuadro anterior se presentan en forma gráfica en el dibujo 3.

495 La excepcional resistencia de los vidrios laminados hechos conforme a esta invención a deteriorarse o descolorarse por exposición a la luz actínica se demuestra con el siguiente ensayo, en el que las muestras estuvieron expuestas a una temperatura que no excedía de 130°F



48057

500 a la luz ultravioleta de un arco de mercurio, colocado a una distancia de 0,27 cm. Los materiales estaban laminados en cada caso entre láminas de vidrio blanco y su espesor era el empleado normalmente en los vidrios laminados del comercio.

Ensayo a la luz

Horas

505	Resina de acetal polivinílico parcial acetalizada en un 70 % con aldehído butírico	1.000	No cambió el color
	Acetato de celulosa	1.000	Ligeramente amarillento
510	Resina de acrilato	1.000	Medianamente amarillento
	Nitrato de celulosa	200	Pardo

515 Muchas variaciones en esta invención, tanto en la composición de la masa plástica como en la estructura misma del vidrio laminado, son notorias a los profesionales en el arte. Por ejemplo, si se introducen grandes variaciones en la cantidad de plastificante incorporada a la resina, o en el poder absorbente de agua o en la temperatura a que la masa se ablanda, pueden elegirse resinas de acetal polivinílico parcial que se diferencien considerablemente de las preferidas que son

520 objeto de esta invención. Además, las resinas pueden contener una proporción limitada de éteres, quetonas, otros aldehídos o grupos funcionales normalmente extraños a las resinas de acetal polivinílico parcial de esta

525 invención, sin disminución apreciable de las características deseables de resistencia a la tracción siempre que la proporción de estos grupos que no son esenciales sea insuficiente para afectar a las propiedades de solubili-



24 48957

dad características de estas resinas.

530

Los grados de acetalización indicados en los precedentes ejemplos fueron calculados por la cantidad de aldehído combinada en las resinas y determinados por el procedimiento siguiente:

535

Se pesa exactamente una muestra de 2 gr. de la resina seca y se pone en un frasco de Erlenmeyer de 500 cm<sup>3</sup> con 50cm<sup>3</sup> de butanol normal y 50 cm<sup>3</sup> de solución 1/2 normal de clorhidrato de hidroxilamina. La muestra se agita durante dos horas, al mismo tiempo que una solución de hidroxilamina que no contenga resina; después se añaden 50 cm<sup>3</sup> de metanol, empleando como indicador azul de bromofenol, y se valora la mezcla con solución 1/2 normal de hidróxido sódico. Por la diferencia entre las valoraciones de la muestra y la solución que sirve de testigo se puede calcular la cantidad de ácido clorhídrico liberado del clorhidrato de hidroxilamina en la combinación de hidroxilamina con el aldehído, y de este valor se puede deducir la cantidad de aldehído presente en la resina o su grado de acetalización.

540

545

550

555

En cuanto a las estructuras de vidrio laminado inastillable puede ser conveniente para ciertos fines construir las interponiendo capas de otras materias plásticas (como nitrocelulosa, acetato de celulosa, otros derivados de la celulosa, resinas de éter vinílico, resinas alquídicas, productos de polimerización del estireno, etc) además de una o más capas de resina de acetal polivinílico parcial. En este caso la resina de acetal polivinílico parcial puede emplearse ventajosamente como material ad-



148057

560 herente entre el vidrio y las demas capas de materia plás-  
 tica, y las estructuras de vidrio laminado inastillable  
 en las que las diversas láminas estan adheridas por medio  
 de resinas de acetal polivinílico parcial están incluidas  
 dentro de los objetos de esta invención. Los productos  
 de vidrio laminado objeto de esta invención se caracteri-  
 565 zan por la perfecta adherencia de la lámina de resina al  
 vidrio, por su transparencia, carencia de color, resisten-  
 cia a la decoloración o deterioro por prolongada exposi-  
 ción a la luz actínica y resistencia excepcionalmente ele-  
 vada a la rotura por choque, tanto a temperaturas altas  
 (como 120° F), como a temperaturas bajas (por ejemplo in-  
 570 feriores a 20° F).

Muchas modificaciones pueden hacerse dentro de  
 los límites de esta invención, que no debe tener mas lími-  
 tes que los indicados en las siguientes reivindicaciones.

-----

----- N O T A -----

-----

575 Los puntos de invención propia no nueva, pero no  
 establecida, ni practicada en España, que se presentan pa-  
 ra que sean objeto de esta Patente de Introducción, son  
 los siguientes:

580 1º. Un método de hacer artículos compuestos por  
 adhesión de por lo menos una lámina de vidrio a una lám-  
 ina de materia plástica adherida a dicho vidrio por su pro-  
 pia fuerza adherente, el cual método se caracteriza por  
 el empleo como lámina plástica de substancias resinosas  
 compuestas esencialmente de una resina de acetal polivi-



585 nilico acetalizada con un aldehido del grupo que compren-  
de los aldehidos, acético, propiónico, butírico, valérico  
y hexaldehido, en las proporciones respectivamente de 85 %  
a 94 %, de 52 % a 92 %, de 42 % a 82 %, de 33 % a 62 % y  
de 31 % a 45 % aproximadamente, derivada dicha resina de  
590 un éter polivinílico de peso molecular medio superior a  
7.000, conteniendo dicha resina una proporción tal de gru-  
pos hidroxílicos libres y grupos de acetal, al mismo tiem-  
po que está suficientemente exenta de otros grupos, que di-  
cha resina puede absorber cantidades considerables de éte-  
res plastificantes insolubles en agua, siendo virtualmen-  
te insoluble en dichos plastificantes a las temperaturas  
595 ordinarias.

2°. Un método de hacer artículos compuestos por  
adhesión de por lo menos una lámina de vidrio a una lámina  
600 de materia plástica adherida a dicho vidrio por su propia  
fuerza adherente, el cual método se caracteriza por el em-  
pleo como lámina plástica de substancias resinosas compues-  
tas esencialmente de una resina de acetal polivinílico  
parcial acetalizada con aldehido butírico en un 54 % a  
605 78 % aproximadamente, derivada dicha resina de un éter po-  
livinílico de peso molecular superior a 15.000, y estando  
el grado de acetalización con aldehido butírico y la pro-  
porción de los grupos hidroxílicos libres en dicha resina  
en una correlación tal, que dicha resina es compatible con  
610 cantidades considerables de éteres plastificantes insolu-  
bles en agua, al mismo tiempo que es virtualmente insolu-  
ble en dichos plastificantes a las temperaturas ordinarias.

3°. Un método de hacer artículos compuestos por



615 adhesión de por lo menos una lámina de vidrio a una lámina de materia plástica adherida a dicho vidrio por su propia fuerza adherente, el cual método se caracteriza por el empleo como lámina plástica de sustancias resinosas compuestas esencialmente de una resina de acetal polivinílico parcial, sustancialmente idéntica a una resina de acetal polivinílico que contiene grupos hidroxílicos libres, grupos de acetal y no mas sustancialmente y resultante de la condensación de alcohol polivinílico con un aldehído del grupo formado por los aldehídos acético, propiónico, butírico, valérico y hexaldehído, dentro de los límites respectivamente de 85 % a 94 %, 52 % a 92 %, 42 % a 82 %, 33 % a 62 % y 31 % a 45 % aproximadamente, estando dicho aldehído, el grado de acetilización y la proporción de grupos hidroxílicos libres en dicha resina en una correlación tal, que dicha resina puede absorber cantidades considerables de éteres plastificantes insolubles en agua, al mismo tiempo que es virtualmente insoluble en dichos plastificantes a las temperaturas ordinarias.

635 4º. Un método de hacer artículos compuestos por adhesión de por lo menos una lámina de vidrio a una lámina de materia plástica adherida a dicho vidrio por su propia fuerza adherente, el cual método se caracteriza por el empleo como lámina plástica de sustancias resinosas compuestas esencialmente de una resina de acetal polivinílico parcial, sustancialmente idéntica a una resina de acetal polivinílico resultante de la condensación de alcohol polivinílico, derivado de un éter poli-

640



148057

645 vinílico de peso molecular superior a 7.000, con suficiente aldehído para combinarse con 33 % a 95 % de los grupos hidroxílicos de dicho alcohol polivinílico, comprendiendo dicho aldehído por lo menos un aldehído alifático saturado con dos o seis átomos de carbono en su molecula, y estando la cantidad de aldehído combinada con dicho alcohol polivinílico y los grupos hidroxílicos libres en una correlación tal, que dicha resina es sustancialmente insoluble en éteres plastificantes insolubles en agua a las temperaturas ordinarias, pero es compatible con cantidades considerables de éteres plastificantes insolubles en agua para producir con dichos plastificantes compuestos homogéneos con un alargamiento superior a 200 % aproximadamente y una tensión de rotura superior a 140,6 kg. por  $\text{cm}^2$  aproximadamente a las temperaturas ordinarias.

6660 5º. Un método de hacer artículos compuestos que comprenden una estructura resistente al astillamiento y formada por la adhesión de por lo menos dos láminas de vidrio a una lámina interpuesta de materia plástica adherida a dicho vidrio por su propia fuerza adherente, el cual método se caracteriza por el empleo como parte plástica de dicha estructura, de substancias resinosas esencialmente compuestas de un éter plastificante insoluble en agua y una resina de acetal polivinílico parcial, sustancialmente idéntica a una resina de acetal polivinílico que contiene grupos hidroxílicos libres, grupos de acetal y está sustancialmente libre de otros, y resultante de la condensación de alcohol polivinílico con un

665

670



148057

24

675 aldehído del grupo que comprende los aldehídos acético, propiónico, butírico, valérico y hexaldehído, dentro de los límites respectivamente de 85 % a 94 %, 52 % a 92 %, 42 % a 82 %, 33 % a 62 % y 31 % a 45 % aproximadamente, estando el aldehído, el grado de acetalización y la proporción de los grupos hidroxílicos libres en una correlación tal, que dicha resina tiene capacidad para absorber cantidades considerables de éter plastificante insoluble en agua, al mismo tiempo que es virtualmente insoluble en dicho plastificante a las temperaturas ordinarias.

685 6º. Un método de hacer artículos compuestos que comprenden una estructura resistente al astillamiento y formada por la adhesión de por lo menos dos láminas de vidrio a una lámina interpuesta de materia plástica adherida a dicho vidrio por su propia fuerza adherente, el cual método se caracteriza por el empleo como parte plástica de dicha estructura, de substancias resinosas esencialmente compuestas de un éter plastificante insoluble en agua y una resina de acetal polivinílico parcial, sustancialmente idéntica a una resina resultante de la condensación de alcohol polivinílico, derivado de un éter polivinílico de paso medio superior a 7.000, con aldehído suficiente para combinarse con 33 % a 95 % de los grupos hidroxílicos de dicho alcohol polivinílico, comprendiendo dichos aldehídos por lo menos un aldehído alifático saturado con dos a seis átomos de carbono en su molécula, y estando la clase de aldehído, el grado de combinación del aldehído con el alcohol polivinílico y los grupos hidroxílicos libres en una correlación tal, que dicha resina es sustancialmente

700



148057

705 insoluble en el éter plastificante insoluble en agua a las temperaturas ordinarias, pero es compatible con cantidades considerables de dicho éter plastificante insoluble en agua para producir en combinación con él compuestos homogéneos, que tienen un alargamiento de 200 % aproximadamente y una tensión de rotura de 140,5 kg por  $\text{cm}^2$  aproximadamente.

710 7° Un método de hacer artículos compuestos que comprende una estructura resistente al astillamiento y formada por la adhesión de por lo menos dos láminas de vidrio a una lámina interpuesta de materia plástica adherida a dicho vidrio por su propia fuerza adherente, el cual método se caracteriza por el empleo como parte plástica de dicha estructura de sustancias resinosas esencialmente compuestas de un éter plastificante insoluble en agua y una resina de acetal polivinílico parcial sustancialmente idéntica a una resina resultante de la condensación de alcohol polivinílico derivado de un éter polivinílico de peso molecular superior a 15.000, con aldehído butírico en una proporción de 54 % a 78 % aproximadamente, estando el grado de acetalización con aldehído butírico y la proporción de los grupos hidroxílicos libres en dicha resina en una correlación tal, que dicha resina es compatible con cantidades considerables de dicho éter plastificante insoluble en agua, al mismo tiempo que es virtualmente insoluble en dicho plastificante a las temperaturas ordinarias.

725 8° Un método de hacer artículos compuestos que comprenden una estructura resistente al astillamiento



148057

730 - y formada por la adhesión de por lo menos dos láminas  
de vidrio a una lámina interpuesta de materia plástica  
adherida a dicho vidrio por su propia fuerza adherente  
el cual método se caracteriza por el empleo como parte  
plástica de dicha estructura de substancias resinosas  
735 esencialmente compuestas de un éter plastificante inso-  
luble en agua y una resina de acetal polivinílico parcial,  
sustancialmente idéntica a una resina resultante de la  
condensación de alcohol polivinílico derivado de un éter  
740 polivinílico y de peso molecular superior a 15.000 con  
aldehído propiónico en la proporción de 62 % a 82 % apro-  
ximadamente, estando el grado de acetalización con al-  
dehído propiónico y la proporción de los grupos hidro-  
xílicos libres en dicha resina en una correlación tal,  
que dicha resina es compatible con cantidades considera-  
745 bles de éter plastificante insoluble en agua, al mismo  
tiempo que es virtualmente insoluble en dicho plastifi-  
cante a las temperaturas ordinarias.

9°. Un método de hacer artículos compuestos  
que comprenden una estructura resistente al astillamiento  
750 y formada por la adhesión de por lo menos dos láminas de  
vidrio a una lámina interpuesta de materia plástica ad-  
herida a dicho vidrio por su propia fuerza adherente, el  
cual método se caracteriza por el empleo como parte plás-  
tica de dicha estructura de substancias resinosas esen-  
755 cialmente compuestas de un éter plastificante insoluble  
en agua y una resina de acetal polivinílico parcial, sus-  
tancialmente idéntica a una resina resultante de la con-  
densación de alcohol polivinílico derivado de un éter po-



48057

24

760

livinílico de peso molecular superior a 15.000 con aldehído valérico en la proporción de 39% a 58 %, estando el grado de acetalización con aldehído valérico y la proporción de los grupos hidroxílicos libres en dicha resina en una correlación tal, que dicha resina es compatible con cantidades considerables de éter plastificante insoluble en agua, al mismo tiempo que es virtualmente insoluble en dicho plastificante a las temperaturas ordinarias.

765

10°. Un método de hacer artículos compuestos de vidrio laminado.

770

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 24 FEB. 1940

P. A.

ALBERTO DE ALCAZAR

*J. Rojas Alcazar*

148057

148057

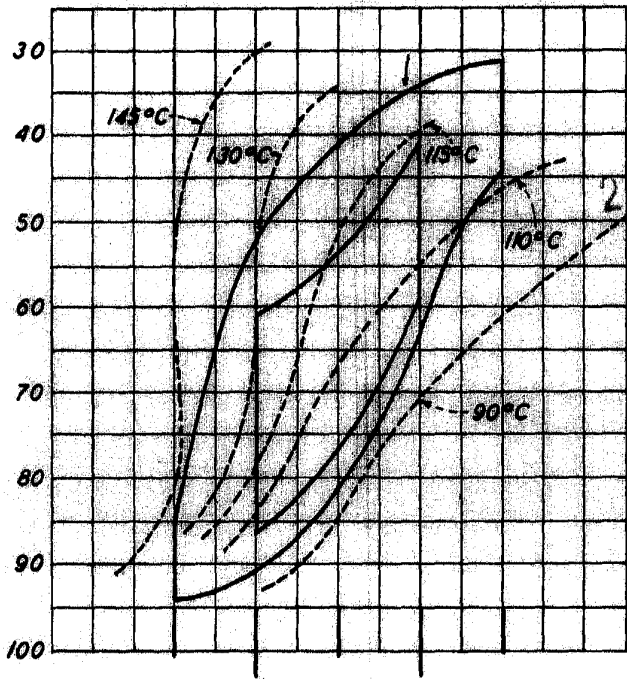


FIG. 1

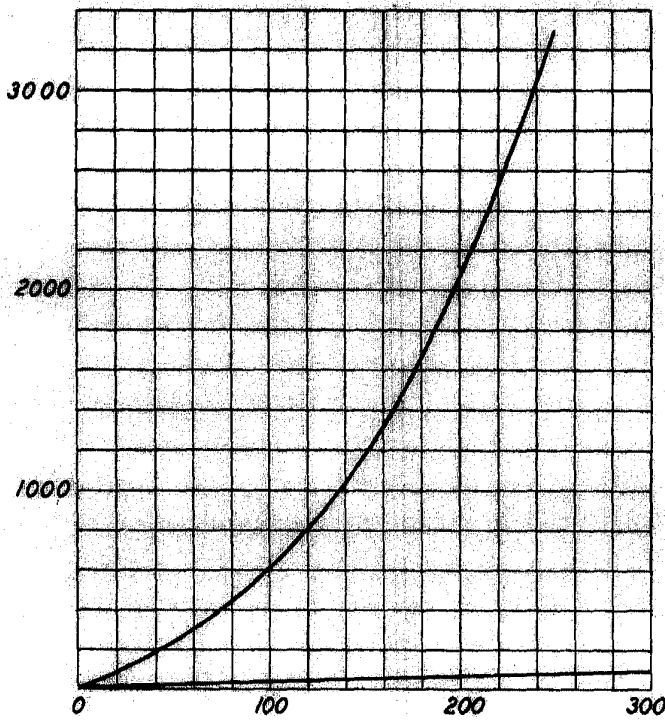


FIG. 2

ALBERTO DE L. ALBERTO

*J. P. Mallin*

148057

11/11

148057

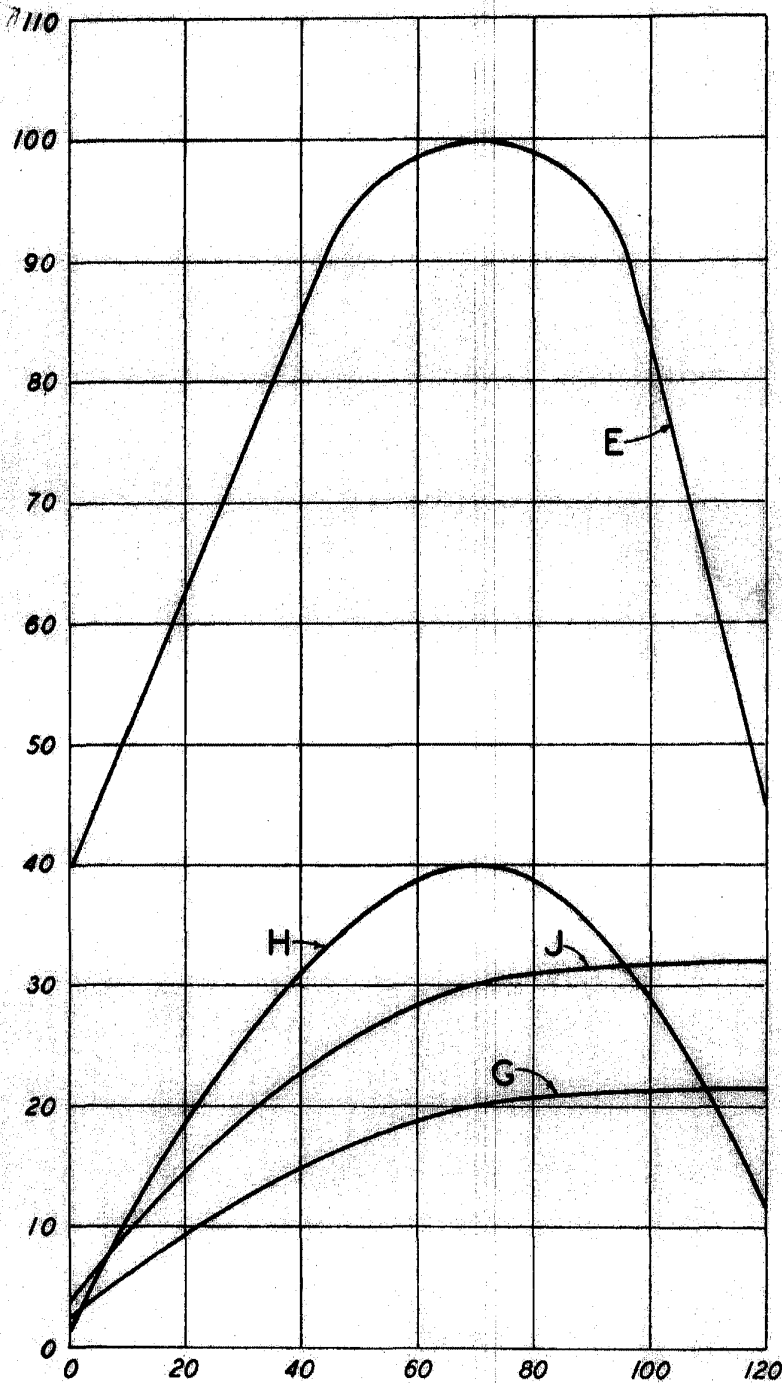


FIG. 3

*J. P. Allen*