

326173



326173

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA PATENTE DE INTRODUCCION, POR DIEZ AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE LIBBEY OWENS FORD GLASS COMPANY, DE NACIONA-  
LIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN TOLEDO - OHIO -  
811 Madison Avenue - U.S.A.

s o b r e

"METODO DE OBTENCION DE UN ESTRATO A BASE DE RESINAS  
DE POLIVINIL BUTIRAL".



326173

Este invento se refiere en general a mejoras en unidades de vidrio laminado, y más especialmente trata de un estrato intermedio nuevo para su uso en la producción de vidrio de seguridad laminado y a su método de fabricación.

- 5.-
- El vidrio de seguridad laminado, según se emplea en los parabrisas de los modernos automóviles, se compone de dos hojas de vidrio, íntegramente unidas con un estrato de plástico interpuesto. Casi universalmente, el estrato intermedio de plástico empleado es butiral de polivinilo. El butiral de polivinilo es un material elastómero que puede absorber la energía de un objeto impulsado contra el mismo sufriendo una elongación en un grado que depende considerablemente de las fuerzas adhesivas que actúan entre dicho butiral de polivinilo y el vidrio. Si la adherencia del estrato intermedio de plástico al vidrio se mantiene a un alto nivel, la capacidad del primero para sufrir elongación y absorber energía de un impacto se reducirá con el consiguiente decrecimiento en la resistencia a la penetración. Por otra parte si existe poca o ninguna adherencia entre el estrato intermedio y el vidrio, la resistencia al impacto será cercana al máximo. Sin embargo, como se pareciará fácilmente, el estado de poca o ninguna adherencia no puede ser tolerado en el cristal de seguridad de automóviles, debido al peligro para los ocupantes que suponen los trozos de cristal que podrían desprenderse del estrato intermedio al romperse el laminado.
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-

Así, en el vidrio laminado para parabrisas de automóviles hay un nivel óptimo de adherencia del estrato al cristal. En este nivel óptimo de adherencia, el estrato

30.-



- intermedio puede elongarse lo suficiente para ofrecer una buena resistencia a la penetración por objetos romos, tales como la cabeza humana, mientras que, al mismo tiempo existe adherencia suficiente para impedir el desprendimiento de partículas de vidrio de tamaño apreciable.
- 5.- Hasta el presente, los métodos existentes para ajustar o controlar la adherencia del butiral de polivinilo al vidrio, tienen todos considerables inconvenientes. Por ejemplo, se ha propuesto lograr este objetivo regulando
- 10.- el contenido de humedad del estrato intermedio de butiral de polivinilo. Se sabe desde hace mucho tiempo que el plástico de butiral de vinilo del tipo usado en el vidrio laminado muestra una adherencia decreciente al vidrio con contenidos de humedad altos. Este plástico puede absorber hasta un 4 a 5 por ciento de agua. Sin embargo, es laminado ordinariamente con un contenido de humedad entre
- 15.- el 0,3 al 0,8 por ciento. Exponiendo el plástico a altas humedades, su contenido de humedad puede ser aumentado, y en consecuencia se ha propuesto ajustar el contenido de
- 20.- humedad aproximadamente al 1 por ciento antes de laminar, como medio de establecer un nivel de adherencia reducido al que el estrato intermedio tenga capacidad de elongarse apreciablemente ante el impacto, pero no tan baja que se desprendan partículas de vidrio de un tamaño considerable.
- 25.- Sin embargo, esta solución de alta humedad es difícil de seguir en fabricación comercial a gran escala de parabrisas ya que requiere que las operaciones de laminado sea realizadas bajo condiciones de alta humedad, ya que de otra manera el plástico desprende humedad a la atmósfera ambiente durante
- 30.- el montaje del parabrisas. Además, el laminado hecho



- con estrato intermedio de alto contenido de humedad se ha encontrado menos estable al calor y menos duradero a la exposición al aire libre que el vidrio laminado con un estrato intermedio de más bajo contenido de humedad. También
- 5.- el control de la adherencia obtenida laminando con estratos intermedios de alto contenido de humedad no es reproducible uniformemente. Al parecer los lotes diferentes del material de estrato intermedio reaccionan diversamente al alto contenido de humedad con un efecto variable resultante sobre la adherencia.
- 10.- Se ha descubierto ahora, y el presente invento se basa en tal descubrimiento, que la adherencia del vidrio al plástico de butiral de vinilo se puede controlar de forma reproducible a través de la variedad de contenido
- 15.- de humedad del estrato intermedio actualmente usado en la industria del vidrio de seguridad, controlando la alcalinidad del laminado del butiral de vinilo. Este descubrimiento ha hecho posible la producción de nuevas unidades de vidrio laminado poseyendo un nivel óptimo de adherencia
- 20.- del vidrio al estrato intermedio. En relación con lo expuesto, debe quedar entendido que las palabras "alcalinidad", "título" o "título alcalino" cuando se usan en la presente y en las reivindicaciones anejas al definir o describir resina de butiral de vinilo, pueden definirse como el número de mili-
- 25.- litros de ácido normal 0,01 requeridos para neutralizar 100 gramos de la resina usando azul de bromofenol como indicador.
- Por lo tanto, es un objeto primordial del presente invento aportar una unidad mejorada de vidrio laminado.
- 30.- Otro objeto del invento es la aportación de un nuevo



estrato intermedio de butiral de vinilo para uso en la fabricación de vidrio laminado de seguridad.

5.- Es otro objeto del invento aportar un nuevo método para tratar una resina de butiral de vinilo para mejorar su adaptabilidad para uso como material de estrato intermedio.

10.- Es otro objeto más del invento aportar una hoja de plástico de butiral de vinilo que, cuando se emplee como material de estrato intermedio en una unidad de vidrio laminado imparta al mismo una condición grandemente mejorada de adherencia al vidrio y propiedades de resistencia a la penetración por el impacto.

15.- Otro objeto del invento es la aportación de un método de tratar resinas de butiral de polivinilo para controlar la adherencia de las mismas al vidrio sin sacrificar simultáneamente otras propiedades deseables de las resinas.

20.- Es otro objeto más del invento aportar un método del caracter anteriormente descrito en el cuál el control de la propiedad de adherencia de las resinas sea reproducible.

25.- Otros objetos y ventajas del invento se harán evidentes durante el curso de la siguiente descripción en relación con los dibujos que acompañan. En los dibujos, en los que se emplean números iguales para designar partes de los mismos:

La figura 1ª es una perpeetiva fragmentaria de un automovil, con un parabrisas conteniendo la unidad de vidrio laminado mejorada, de acuerdo con el invento.

30.- La figura 2ª es una sección aumentada, tomada a lo largo de la línea 2-2 de la figura 1ª.



La figura 3ª es un gráfico que muestra el nivel de fallo del 50 por ciento a diversas alturas de caída y temperaturas de laminados de acuerdo con el invento cuando sufren el impacto de una bola de acero de 0,907 Kgs de peso, y una comparación de dicho nivel con el de los laminados producidos con butiral de polivinilo, en calidad de estrato intermedio, no tratado de acuerdo con el invento.

5.-

10.-

15.-

20.-

25.-

30.-

Según un aspecto del invento, se aporta un procedimiento de tratar resinas de butiral de polivinilo para mejorar su adaptabilidad general para uso en unidades de vidrio laminado. Dicho proceso comprende, brevemente, la lechada u otra forma de contacto íntimo de una composición de resina de butiral de vinilo con un compuesto alcalino reactivo de un metal álcali, preferiblemente los hidróxidos, carbonatos y acetatos de sodio, litio y potasio, durante un tiempo suficiente para incrementar la "alcalinidad" o "título" de dicha resina a un valor dentro de los límites de 60 a 200. Este incremento en la alcalinidad de las resinas ha sido hallado como reductos en grado moderado de la adherencia al vidrio del estrato intermedio formado del mismo, incrementando al tiempo la resistencia a la penetración de los laminados producidos con tal estrato intermedio. También, y más importante, esta combinación mejorada de propiedades, puede ser fácilmente reproducida sobre una base de producción siguiendo las enseñanzas del presente invento, no obstante las diferencias menores en las propiedades y/o composiciones de la resina a tratar.

Las resinas de butiral de polivinilo a tratar de acuerdo con el presente invento pueden ser formadas



326173

- produciendo alcohol de polivinilo de acetato de polivinilo por medio de la acción de un catalizador ácido o alcalino y a continuación convirtiendo por reacción con butiraldehído a un acetal por medio de la acción de un catalizador
- 5.- ácido , o realizando las reacciones en una sola fase con un catalizador ácido, siendo ambos métodos bien conocidos en el arte. Estas resinas de butiral de polivinilo contienen generalmente del 16 al 25 por ciento de grupos hidróxilos por peso, calculado como alcohol de polivinilo,
- 10.- menos del 3 por ciento de grupos acetato, calculado como acetato de polivinilo, y el resto, aproximadamente del 72 al 84 por ciento por peso de butiral de polivinilo.
- Además, las resinas de butiral de polivinilo, tratadas de acuerdo con el invento también pueden ser neutralizadas. A este respecto, el catalizador ácido residual en la solución formadora de la resina se neutraliza por la adición a la misma de un álcali o sal alcalina adecuados. La cantidad de la sal alcalina excede en general ligeramente a la requerida para neutralizar el catalizador
- 15.- ácido mineral, teniendo la resina resultante un título alcalino o una alcalinidad de 10 a 30 aproximadamente.
- Estas resinas neutralizadas puede añadirse que son las empleadas en la actualidad universalmente en el comercio en la producción de estratos intermedios de cristales de
- 20.- seguridad.
- 25.-
- Ahora, de acuerdo con el presente invento, las resinas de butiral de polivinilo anteriormente descritas se tratan, o si ya están neutralizadas se tratan además, con un compuesto reactivo alcalino de un metal álcali. Un
- 30.- compuesto preferido a este respecto es el hidróxido de potasio, aunque los hidróxidos de los otros metales álcalis,



326173

tales como los hidróxidos de sodio, rubidio, cesio o litio, así como los carbonatos o acetatos de tales metales, pueden ser usados también. Entre otros compuestos reactivos básicos que también han probado ser aceptables para uso de acuerdo con el invento pueden mencionarse las sales de metal álcali del ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butírico y similares.

5.-

10.-

15.-

20.-

25.-

30.-

El tratamiento de acuerdo con el invento comprende el empaste u otra forma de puesta en contacto íntimo de la resina de butiral de polivinilo con una solución de uno de los compuestos reactivos básicos antes mencionados durante un espacio de tiempo tal que, recuperando la resina por filtración al vacío o centrifugación, secándola y después disolviendo la resina seca en alcohol y titulando la solución resultante con una solución de ácido normal al 0,01 muestra aquella un título alcalino de 60 a 200. Generalmente, se prefiere emplear una solución del compuesto alcalino básico con una normalidad dentro de los límites de 0,01 a 0,05, requiriendo dicha solución generalmente un período de lechada, con agitación o batido continuo, desde 4 a 12 horas para derivar el título estable requerido de 60 a 200.

Al terminar el anterior tratamiento, y a fin de producir la vidriera laminada mejorada de acuerdo con el invento, la resina de butiral de polivinilo se compone con un plastificante adecuado. Generalmente, para ser eficaces en le vidrio laminado bajo una amplia variedad de condiciones de tiempo, las resinas se plastifican con 40 a 50 partes por peso de plastificante por cada 100 partes por peso de resina. Los plastificantes más generalmente



usados en la industria del vidrio laminado son sebacato de dibutilo, di-2-etilbutirato de etileno glicol y adipato de dibutilo Cellosolve. Pueden utilizarse otros ésteres plastificantes cuando se deseen efectos especiales.

- 5.- Después de la homogenización total de la resina y el plastificante, se da a la mezcla una forma de hoja de grueso determinado de antemano para formar un laminado de la resistencia deseada. Después, las hojas de resina se montan con hojas de vidrio y se laminan bajo calor y presión para producir la unidad de vidrio acabada.
- 10.-

Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración y no constituyen limitaciones de la finalidad de este invento. Cuando se menciona partes y porcentajes, lo son por peso, a menos que se indique otra cosa.

15.- EJEMPLO I

- Se preparó una resina de butiral de polivinilo fabricada condensando butiraldehído con alcohol de polivinilo en presencia de un catalizador ácido mineral. Como se mencionó anteriormente, la técnica de la fabricación de resinas de este tipo es bien conocida para los peritos en el arte y no se cree necesario describir aquí este procedimiento con detalle. Basta decir que la resina de butiral de polivinilo fué el producto de una de tales reacciones de condensación realizada bajo condiciones de tiempo, temperatura y concentración de reactantes para dar un producto con una composición química de un 80 por ciento de butiral de polivinilo y un 20 por ciento de alcohol de polivinilo. El catalizador ácido residual en la solución formadora de la resina ha sido neutralizado con un material alcalino como también es bien conocido en el arte, mostrando la resina
- 20.-
- 25.-
- 30.-



326173

- un valor de título alcalino de 25. Para producir una hoja de estrato intermedio con una adherencia controlada de acuerdo con el invento, la resina de butiral de polivinilo neutralizada antes descrita, fué empastada con una solución
- 5.- de hidróxido de potasio en agua, con una normalidad de 0,025. Después de ser batida durante 8 horas, la resina se recuperó por filtración al vacío y a continuación se secó. Cuando se disolvieron 100 gramos de resina en alcohol y se titularon con  $H_2SO_4$  de 0,01 N, la resina tratada con hidró-
- 10.- xido de potasio mostró un valor de título de 103.

A continuación se compusieron cien partes de la resina de butiral de polivinilo tratada con hidróxido de potasio con 44 partes de plastificante 3 GH (di-2-etilbutirato de trietileno glicol) y se laminó con un grueso de 0,39 mm.

- 15.- La hoja resultante de estrato intermedio de alto título se laminó con dos hojas exteriores de 3,175 mm de grueso de vidrio plano de  $0,007740 m^2$ . Este laminado era transparente, incoloro y resistente al calor. Cuando se ensayó por inmersión en agua hirviendo durante dos horas,
- 20.- no se observaron separaciones, burbujas u otros defectos. El laminado cumplió satisfactoriamente todos los requisitos del Código A.S.A. Z 26,1 para vidrio de seguridad de automóviles, incluidas las pruebas de estabilidad a la luz y transmisión de luminosidad.

- 25.- Laminados adicionales de  $0,3040 \times 0,3040 m$ . producidos en la forma exacta a la descrita anteriormente, fueron sometidas después a impacto con una bola de acero de 0'90718 Kgs de peso, dejada caer verticalmente desde una altura de 4'5720 m. Los laminados no fueron atravesados
- 30.- por la bola y solamente un pequeño número de partículas de



fino tamaño se separaron de las superficies del laminado.

Para fines de comparación, laminados similares producidos con estratos intermedios de título bajo convencional de 0'39 mm, de grueso, es decir, con un título alcalino

- 5.- dentro de los límites de 10 a 30, fueron traspasados por la bola de acero caída desde alturas de solamente 4'5720 m.

#### EJEMPLO II

- 10.- Una resina de butiral de polivinilo neutralizada, con la misma composición que la descrita en el ejemplo I y con un título alcalino de 25, fué tratada esencialmente de la misma manera que se describe en el mencionado anterior ejemplo, con la excepción de que la solución N 0'025 en agua de acetato de potasio sustituyó a la de 0'025 N
- 15.- de hidróxido de potasio del ejemplo I. Al volumetrizar una solución de alcohol de 100 gramos de la resina tratada con una solución de  $H_2SO_4$  N 0'01, se obtuvo un título alcalino de 94. Los laminados compuestos de dos hojas de vidrio plano exteriores de 3'175 mm de grueso, de 0'3040 XX
- 20.- 0'3040 m de tamaño y un estrato intermedio de 0'39 mm de grueso consistente en la mencionada resina tratada de butiral de polivinilo y un plastificante fueron satisfactorias en todos los aspectos y todas resistieron la prueba de la caída de la bola de acero de 0'90718 Kgs de peso
- 25.- desde una altura de 3'048 m. sin ser traspasados por ésta y sin excesiva separación de partículas de vidrio de los laminados.

#### EJEMPLOS III a IV

- 30.- Se trataron resinas de polivinilo neutralizadas de la misma composición esencialmente que la descrita en el



326173

ejemplo I y de títulos alcalinos iniciales de 20 a 25, se trataron en la misma forma esencialmente que la expuesta en dicho ejemplo I, con la excepción de que las soluciones de carbonato de potasio y de carbonato de litio en agua de

5.- 0'025 N, y una solución de acetato de sodio en agua de 0'050 N, sustituyeron a la solución de hidróxido de potasio de 0'025 N en agua del ejemplo I. Los valores de título alcalino establecidos más abajo fueron los obtenidos, y todas las muestras laminadas obtenidas con estratos inter-

10.- medios formados con resinas tratadas de alto título resultaron aceptables en todos los aspectos y pasaron con éxito la prueba de la caída desde 3'048 m. de altura de la bola de 0'90718 Kgs de peso, de acero, sin ser traspasados por la misma y sin excesiva separación de partículas de vidrio de los laminados.

15.-

Tabla I

	Solución de tratamiento	Título
	Carbonato de Potasio de 0'025 N	94
	Carbonato de litio de 0'025 N	112
20.-	Carbonato de sodio de 0'025 N	183

Con referencia ahora a los dibujos, la figura 1ª ilustra el uso de una estructura de cristal laminado, formada de acuerdo con el invento, en el parabrisas de un automóvil, indicada generalmente por 10. Según se muestra

25.- en la figura 2ª, el parabrisas se compone de dos hojas de vidrio 11 y 12 unidas íntegramente a un estrato intermedio 13 de resina de butiral de polivinilo que ha sido tratada, como se ha descrito anteriormente, poseyendo un título alcalino dentro de los límites de 60 a 200.

30.- A fin de ilustrar aún más definitivamente las



326173

- propiedades enormemente mejoradas por estructuras producidas de acuerdo con el invento, se hizo un número de laminados de vidrio de 0'3040 X 0'3040 m. consistente en dos hojas exteriores de vidrio plano de 3'175 mm y un estrato intermedio de butiral de polivinilo hecho de resina alcalina con un título de 81. Estos laminados se sometieron a pruebas de rotura con una bola de acero de 0'90718 Kgs a varias temperaturas entre -18° a 49°C. Se rompieron veinticinco laminados en cada una de las 10 temperaturas diferentes seleccionadas dentro de los límites señalados para determinar la altura de caída en cada temperatura, en las que el 50 por ciento de los laminados fracasaron, es decir, que fueron traspasados por la bola de 0'90718 Kgs de peso. Los resultados de estos ensayos se recopilaron y se trazó un grafico en el que se expresó el nivel del 50 por ciento de fallo de los laminados con respecto a la temperatura. La curva A de la figura 3ª representa los resultados de esta prueba según se obtuvieron de los laminados mejorados.

- Para fines de comparación, se hizo un número adicional de laminados de vidrio de 0'3040 X 0'3040 m compuestos de dos hojas externas de vidrio plano de 3'175 mm de grosor y un estrato intermedio de butiral de polivinilo hecho de resina con un título alcalino de 30. Se realizaron pruebas con estas muestras utilizando la bola de acero de 0'90718 Kgs para determinar el nivel de fallo del 50 por ciento de la altura de caída de los mismos. Los resultados de estas pruebas fueron recopilados y se ilustra gráficamente por la curva B de la figura 3ª.

- Como queda claramente ilustrado por las curvas de la figura 3ª, las alturas de caída críticas de los laminados



mejorados son por lo menos doble que las de los laminados producidos con estratos intermedios de butiral de polivinilo en una escala de temperaturas de  $-18^{\circ}$  a  $27^{\circ}\text{C}$  y considerablemente mayores a temperaturas de  $-18^{\circ}$  a  $49^{\circ}\text{C}$ .

- 5.- Aunque lo descrito se considera como la realización más ventajosa del invento, es evidente que pueden hacerse modificaciones y variaciones en las composiciones y procedimiento específicos discutidos sin apartarse del espíritu y finalidad del presente invento, como comprenderán perfectamente los peritos en el arte. Dichas modificaciones y variaciones se consideran del objetivo y finalidad del invento.
- 10.-

N O T A

- 15.- En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

1.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, de los utilizados como material intermedio en una unidad de cristal laminado, caracterizado porque la resina de polivinil butiral se mantiene en íntimo contacto con una solución de un compuesto reactivo alcalino de un metal alcalino, durante un tiempo suficiente como para que la citada resina alcance un valor alcalino en el entorno de aproximadamente 60 a 200.

20.-

2.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, como se reivindica en el reivindicación primera, caracterizado porque el compuesto reactivo alcalino se selecciona del grupo consistente de los hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de los metales alcalinos, acetatos de metales alcalinos y mezclas similares.

25.-

30.-



- 3<sup>a</sup>.- Método de obtención de un estrato a base de resinas polivinil butiral, según las reivindicaciones primera y segunda, caracterizado porque la resina de polivinil butiral, después de haber alcanzado el valor alcalino en el entrono de 60 a 200, se separa del compuesto reactivo alcalino, se lava y se seca, y se trata posteriormente con unas 40 a 50 partes de un plastificante adecuado, por cada 100 partes de la resina.
- 5.-
- 4<sup>a</sup>.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el citado compuesto alcalino reactivo es el hidróxido potásico.
- 10.-
- 5<sup>a</sup>.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el compuesto reactivo alcalino es el carbonato potásico.
- 15.-
- 6<sup>a</sup>.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el compuesto reactivo alcalino es el acetato potásico.
- 20.-
- 7<sup>a</sup>.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el compuesto reactivo alcalino es el carbonato de litio.
- 25.-
- 8<sup>a</sup>.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina de polivinil butiral, se añade a un compuesto reactivo alcalino de un metal alcalino en una proporción de 0,6 a 0,2 miliequivalentes del citado compuesto por cada 100 gramos de la resina de polivinil
- 30.-



butiral y un plastificante para la citada resina.

5.- 9ª.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el plastificante está presente en una cantidad de aproximadamente 40 a 50 partes en peso de plastificante por cada 100 partes en peso de la resina.

10.- 10ª.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el título alcalino de la resina, comprendido dentro de los límites de 60 a 200 aproximadamente está definido como el número de mililitros de ácido normal 0,01 requeridos para neutralizar 100 gramos de la resina azul de bromofenol como indicador.

15.- 11ª.- Método de obtención de un estrato a base de resinas de polivinil butiral, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la resina de polivinil butiral contiene una cantidad de compuesto alcalino reactante de potasio suficiente para aportar a la resina un título alcalino dentro de los límites de 60 a 200.

20.- 12ª.- METODO DE OBTENCION DE UN ESTRATO A BASE DE RESINAS DE POLIVINIL BUTIRAL.

Según se describe en la presente memoria que consta de dieciseis folios mecanografiados por una sola cara y dibujos.

Madrid, 29 ABR. 1966



326173

FIG. 1

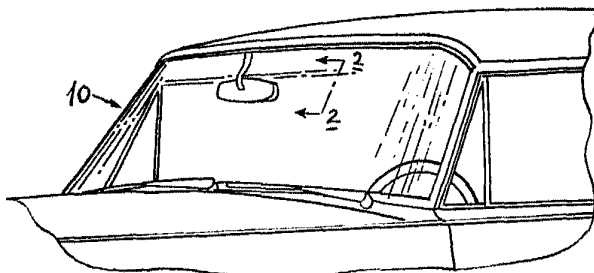


FIG. 2

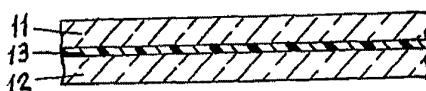
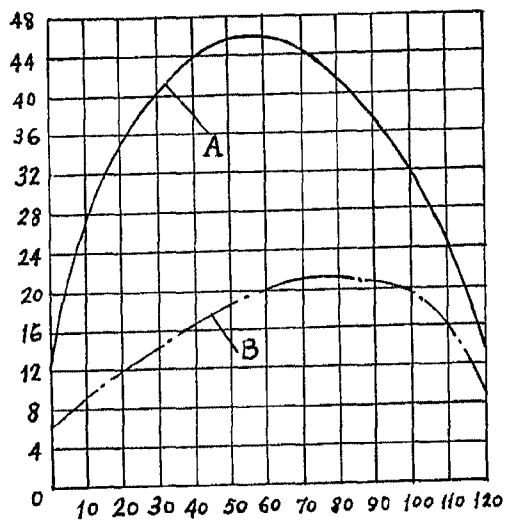


FIG. 3



Escala variable  
Madrid: 29 APR 1966