



344199

JUL 1967

MEMORIA DESCRIPTIVA
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE LIBBEY OWENS FORD GLASS COMPANY, DE NACIONA-
LIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN 811 MADISON AVENUE
TOLEDO - OHIO - U.S.A.

s o b r e

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES FOTOTROPICOS"



La presente invención se refiere en líneas generales a cuerpos fototrópicos y más particularmente a un cuerpo de esta naturaleza que es adecuado para su uso como una lámina o capa interna en una unidad de cristal de seguridad laminada.

5.-

El cristal de seguridad laminado se conoce probablemente mejor por su uso en el campo del automóvil y para ese fin generalmente está compuesto de dos láminas de cristal con una capa de plástico interpuesta, todas ellas unidas mediante calor y presión hasta formar una estructura unitaria.

10.-

Sin embargo, en los cristales de avión, por ejemplo, un número considerable de láminas de cristal pueden combinarse con un número correspondiente de capas internas de plástico mientras que para otros usos, pueden utilizarse láminas únicas de plástico, laminaciones de hojas de plástico solamente y cristal simple con laminaciones de plástico.

15.-

Esta invención contempla en primer lugar un cuerpo o lámina fototrópico que puede emplearse satisfactoriamente en relación con cualquiera de las anteriores y segundo, una forma mejorada de unidad de cristal de seguridad laminado que tiene unas propiedades fototrópicas notablemente buenas y de larga duración.

20.-

Brevemente expuesto, esto se consigue (1) tratando o de otro modo, combinando un plástico adecuado con un metal fototrópico ditzonado y (2) asociando con el plástico tratado otro elemento o elementos que mejoren y preserven las propiedades fototrópicas de la unidad resultante.

25.-

30.-

Se ha reconocido que es deseable proporcionar una



unidad de cristal de seguridad laminada para una variedad de aplicaciones, en la cual la capa interna de plástico es fototrópica y termotrópica, o termotrópica, así como también las propiedades fototrópicas de algunos metales ditizonados cuando se incorporan a ciertos tipos de plásticos.

5.- Sin embargo, antes de la presente invención, no existía disponible ningún cristal de seguridad laminado fototrópico que fuera comercialmente satisfactorio para cristales de automóviles y el uso de metales ditizonados se consideraba inadecuado como materiales fototrópicos cuando estaban contenidos en los plásticos de resinas plastificadas comunmente y más ampliamente usados para hacer cristales de seguridad laminados comerciales.

10.- Por tanto, un objeto primario de la presente invención es proporcionar un material plástico fototrópico que en forma de lámina pueda usarse solo o como un componente comercialmente práctico de una laminación cristal-plástico estable, fuertemente enlazada.

15.- Otro objeto es la proporción de una unidad de vidrio fototrópico que incorpora tal lámina de plástico y que posee un color notablemente mejorado, respuestas más rápidas y una mayor duración efectiva que la que hasta ahora era disponible en las unidades de esta naturaleza.

20.- En los dibujos que se acompañan:

25.- La figura 1ª es una vista en perspectiva en sección de una forma de cuerpo plástico, fototrópico, o capa interna, tal y como se considera por esta invención.

30.- Las figuras 2ª a 7ª son vistas similares de diversas formas de unidades fototrópicas de capas múltiples que



344199

incorporan la invención; y

Las figuras 8ª a 10ª son curvas de transmisión para formas específicas de unidades fototrópicas.

5.- Según la presente invención, se dispone una unidad fototrópica que comprende un cuerpo de plástico y que se caracteriza por un metal ditizonado que está asociado con dicho cuerpo de plástico para hacerlo fototrópico y un retardador de descomposición para dicho ditizonado.

10.- Al considerar la presente invención en detalle, es importante entender que hasta ahora se creyó que aunque podría usarse un número de diferentes resinas transparentes como transportadoras para el metal ditizonado, el transportador empleado debía estar libre de grupos nitro, grupos hidroxilo, grupos amino reactivos y monómeros metacrilatos.

15.- Esto era porque se pensaba que dichos grupos o monómeros actuarían para inhibir el cambio de color.

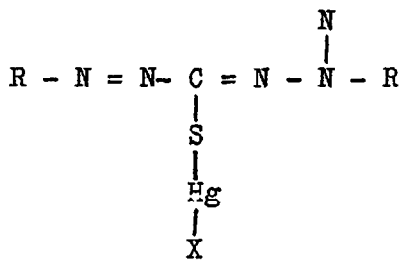
20.- No obstante, los más importantes y posiblemente los más valiosos de los materiales de las capas internas plásticas consideradas para cristal de seguridad laminado, incluyen todos uno u otro o más de estos grupos o monómeros; y de acuerdo con esta invención, estos materiales de capa interna pueden hacerse altamente y eficazmente fototrópicos, cuando se combinan apropiada y suficientemente plastificados con un plastificador compatible y se combinan apropiadamente con metales ditizonados.

25.- Solamente como un ejemplo preferido, pero que no debe interpretarse en absoluto como una limitación, el polivinilo butiral que se usa casi exclusivamente en la fabricación actual de cristal laminado, cuando se plastifica hasta
30.- un grado común en el cristal alminado con PEP (di-(iso-decil)



4,5 tetrahidroftalato epoxi), se hace fototrópico incorporando en la resina plastificada, antes de que se forme en una lámina, del 0'01 al 2% de difeniltiocarbazona-mercúrio-para-anisole (DZ-Hg-p-anisole).

- 5.- En el espesor común en el laminado de cristal de seguridad de automóviles(0'38 mm) tal capa de plástico es de color amarillo y cuando se expone a la luz del sol, se oscurece rápidamente, adquiriendo un color azul oscuro uniforme aproximadamente en 25 segundos. Cuando se protege del sol y está a la temperatura ambiente, vuelve rápidamente a su iluminación original y a un color amarillo más transmisor, una reversión notable que tiene lugar en menos de 15 segundos, con un 100% de reversión en un tiempo aproximado de 5 minutos.
- 10.-
- 15.- Como se ha indicado antes, esta invención se practica empleando uno de los metales ditizonados para hacer fototrópico el cuerpo plástico. La mayor parte del trabajo preliminar se hizo, que generalmente hablando es preferible emplear, con ditizonados mercurícos que tienen la siguiente fórmula estructural probable (se sabe que la química de los compuestos Hg es peculiar):
- 20.-



25.-

en donde R es un grupo aril y X es un radical que contiene un grupo seleccionado del carboxilo, éter, éster, amida, imida, nitrilo, anhídrido, amina, halida, nitrato, acrilato, metacrilato, éteres aril halogenados, piridil, sulfonato,

30.-



isocianato, tiocianato, cianida, molibdato, tungstato, y grupos diversos.

Estos materiales pueden usarse para hacer fototrópico el plástico plastificado en un número de modos diferentes, aplicando, por ejemplo, los mismos en una solución o en una suspensión a la superficie del plástico laminado o a una segunda lámina de cristal o plástico asociada con él. No obstante, preferiblemente se mezclan o desmenuzan en el plástico antes del laminado.

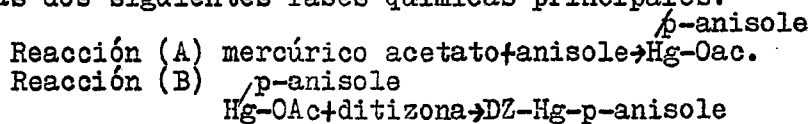
5.-
10.-
15.- Un procedimiento representativo y preferido para producir una láminade plástico fototrópica mediante esta invención se describe a continuación y, a causa de que, la manera de sintetizar el ditizonado tiene un efecto definido sobre las propiedades del producto acabado, este se considerará la fase inicial en el procedimiento.

EJEMPLO

El ditizonado

Método I

20.- La síntesis del difeniltiocarbazona-mercurio-para-anisole- (abreviado DZ-Hg-p-anisole), por ejemplo, supone las dos siguientes fases químicas principales:



25.- El producto de reacción (B) es el compuesto fototrópico.

Procedimiento de la reacción A.

30.- Para la síntesis del Hg-Oac intermedio, se disolvieron 43'2 gramos de anisole Eastman EK nº 465 y 32 gramos de acetato mercúrico en un frasco de un litro que contenía 300 ml de ácido acético glacial. La reacción se llevó a

- cabo con un condensador de aire y el frasco se calentó en un baño mantenido a 70°C durante tres horas y media. La mezcla caliente se vertió en 1200 ml. de agua destilada y se agitó vigorosamente durante 1 hora utilizando un agitador magnético, en un frasco de 2000 ml. El precipitado blanco fué filtrado al vacío y se lavó con dos partes de 100 ml. de agua destilada y se secó a presión. Los sólidos se secaron al aire durante la noche y después se dispersaron en 800 ml. de hexano y retrocedidos en una placa de vapor durante 15 minutos. La mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante una hora, se enfrió en un baño de hielo, se filtró en vacío y se lavaron los sólidos con dos partes de 100 ml. de hexano enfriado con hielo. El precipitado se secó al aire y después se colocó en extractor Soxhlet durante 12 horas. En esta operación se utilizaron un casquillo de 33 x 80 mm un frasco de 2000 ml, y 1000 ml. de hexano. Los sólidos restantes se secaron al aire y después se recrystalizaron de 300 ml. de metanol. Los 8.7 gramos del isómero para obtenidos (producción del 24%) tenían un punto de fusión de 181-2°C.

Procedimiento de la reacción B.

- Para la síntesis del compuesto DZ-Hg-p-anisole, se disolvieron 5 gramos del intermedio Hg-Oac en 250 ml. de cloroformo. Se añadieron 6 gotas de ácido acético y después se añadieron lentamente 3.2 gramos de ditizona sobre un período de media hora y se agitó la solución magnéticamente. La solución resultante, que fué de un brillante color amarillo-naranja, se evaporó en una placa caliente hasta que el enriamiento ocasionó una ligera cristalización. Se añadió hexano para precipitar el producto, siendo necesarios



aproximadamente 1200 ml, La solución se enfrió en hielo y el producto naranja brillante se filtró por succión. Se volvió a disolver el producto en 100 ml. de CHCl_3 , se calentó hasta que todo estuvo en solución y se precipitó de nuevo con 1200 ml. de hexano, se enfrió en hielo, se filtró y se secó a 80°C sobre P_2O_5 en vacío durante dos horas. El producto fué de 7 gramos o el 90% del teórico.

Metodo II

Como procedimiento alternativo, la reacción A puede efectuarse retrocediendo en primer lugar una solución que contenga 15'0 gramos de acetato mercurico, 20 ml de metanol y 90 ml de anisole, durante tres horas. Después se añaden 20 ml. de metanol y 2'5 gramos de ácido acético glacial y retrocediendo la solución durante 64 horas. Después se evaporan los disolventes en vacío para dejar un sólido cristalino blanco que se convierte en un polvo que se lava en agua destilada repetidamente para eliminar cualquier impureza soluble en el agua. Cuando después se filtra el polvo blanco y se seca, se encontrará que tiene un punto de fusión de $165-175^\circ\text{C}$ y reaccionará rápidamente con ditizona para producir un fuerte compuesto fototrópico.

Método III

El ditizonado también puede formarse (reacción B) mediante un procedimiento alternativo. Este consiste en sacudir una solución acuosa de un metal pesado que reacciona con una solución orgánica inmiscible de ditizona. El cloroformo y el tetracloruro de carbono son disolventes adecuados, siendo la ditizona generalmente soluble en disolventes orgánicos que imparten un color violeta, naranja, rojo o amarillo. La lámina de plástico.



- Se produjo una lámina fototrópica de plástico pesando 0'0750 gramos de DZ-Hg-p-anisole producido por el método I y disolviendo en 200 gramos de di (iso-decil) 4,5 tetrahidroftalato apoxo (PEP) plastificador. Una vez que el ditizonato estuvo en solución, el plastificador se mezcló totalmente con 50 gramos de polvo de resina Butvar y esta mezcla se convirtió en una lámina de 0'3048 x 0'4572 m de 0'38 mm de espesor; en la instalación a 135°C aproximadamente durante 8 minutos.
- 5.-
- 10.- Los siguientes ditizonados de metal adicionales que caen bajo la probable fórmula estructural expuesta con anterioridad, así como muchos otros, fueron producidos por uno o más de los tres métodos perfilados:
- DZ-Hg-Salicilato; DZ-Hg-Citrato; DZ-Hg-Succinamida; DZ-Hg-(1)
- 15.- DZ-Hg-2,5 dicloro,3,6-dihidroxi-p-benzoquinona; DZ-Hg-MoO₄; DZ-Hg-WO₄; DZ-Hg-naftaleno sulfonato; DZ-Hg-anisole; DZ-Hg-galato; DZ-Hg-Cinnamato; DZ-Hg-antranilato; DZ-Hg-salicilamida; DZ-Hg-mandelato; DZ-Hg-4-aminosalicilato; DZ-Hg-vanilato; DZ-Hg-piridina; DZ-Hg-Mo-oxalato; DZ-Hg-W-galato;
- 20.- DZ-Hg-PMA; DZ-Hg-O-anisole; DZ-Hg-dimetoxibenzeno; DZ-Hg-éter fenil; DZ-Hg-tiofene; DZ-Hg-anilina; secundario DZ-Hg-(11) Cl; DZ-Hg-CN; DZ-Hg-PVMA - primario + secundario; DZ-Hg-SCN; DZ-Hg-Ferroceno; DZ-Hg-P-metilanisole; DZ-Hg-P-anisole; DZ-Hg-P-anisole + H₂WO₄; DZ-Hg-anisole-H₂MoO₄;
- 25.- DZ-Hg-p-cloroanisole; DZ-Hg-p-fluoroanisole; DZ-Hg-metil-antranilato; DZ-Hg-pirrolidona; DZ-Hg-butilcrotonato; DZ-Hg-itaconato; DZ-Hg-metacrilato; DZ-Hg-butil acrilato; DZ-Hg-O-fluorofenetolo; DZ-Hg-anisonitrilo; DZ-Hg-bencil; DZ-Hg-anisidina; DZ-Hg-volan; DZ-Hg-p-nitroanisole; DZ-Hg-alcohol anisil; DZ-Hg-anisaldehido; DZ-Hg-ácido metacrílico;
- 30.-



- DZ-Hg-2'5 dimetoxianilina; DZ-Hg- bioxido vinilciclohexano; DZ-Hg-indol; DZ-Hg-EDTA; DZ-Hg-EDTA-Fe; DZ-Hg-1'4 dimetoxi-2-nitrobenzeno; DZ-Hg-anetol; DZ-Hg-etoxinaftaleno; DZ-Hg-Carbazola; DZ-Hg-3'3-dimetoxibencidina; Hg (HDZ)₂; DZ-Hg-2'5 dimetoxitoleno; DZ-Hg-p-metoxi-fenil isocianato.

5.- También todo estos, así como el anisol mercúrico difeniltiocarbazona, fueron incorporados a las capas internas de las unidades de cristal de seguridad laminado del modo descrito y todas las unidades resultantes mostraron un fuerte cambio de color cuando se probaron sus propiedades fototrópicas.

10.- Como se ha indicado con anterioridad, esta invención está especialmente interesada en los cuerpos plásticos fototrópicas del tipo en el cual el transportador plástico para el ditizonado de metal contiene grupos nitro, grupos hidroxil, grupos amino reactivos, o monómeros metacrilados; porque los materiales plásticos que son más ampliamente utilizados o potencialmente más importantes para su uso en capas internas de cristales de seguridad laminados, todos 15.- contienen uno o más de estos grupos o monómeros. Así el polivinilo butiral, que fué empleado en los ejemplos anteriormente citados y que actualmente se utiliza casi exclusivamente como un material de capa interna en los cristales de seguridad laminados que pueden obtenerse comercialmente, 20.- contienen muchos grupos OH; y otros materiales para capas internas prometedoras, actualmente en consideración para su posible uso futuro, también contienen por lo menos uno de dichos grupos o monómeros.

25.- Una de las características de esta invención tiene 30.- que ver con el modo en el cual la resina fototrópica se



1967

344199

- plastifica y esto supone tanto el grado de plastificación como el tipo de plastificador utilizado. De este modo, las reacciones químicas dentro del cuerpo plástico, tanto durante el oscurecimiento como en el desvanecimiento en el cambio de color, requieren suficiente movilidad en el medio para que tenga lugar el mecanismo. En otras palabras, la eficacia de la acción fotocromica en el cuerpo plástico es, en un grado notable, una función de su reblandecimiento o grado de plastificación.
- 5.-
- 10.- Generalmente hablando, de 25 a 45 partes por peso de plastificador da buenos resultados fototrópicos de acuerdo con esta invención, y cuando el cuerpo plástico se usa como capa interna para el cristal de seguridad laminado, se prefiere que la plastificación esté dentro de estos límites
- 15.- para obtener también los mejores resultados físicos. Por otra parte, si el cuerpo plástico tiene que usarse solo y en mayores espesores, o con estos últimos, pueden utilizarse algo menos de 25 partes, o para usos especiales, pueden usarse más de 45 partes. No obstante, debe considerarse
- 20.- que a medida que la cantidad de plastificador aumenta, superando el límite superior, la lámina de plástico llega a ser progresivamente y de ordinario susceptible de objeción, más blanda; y a medida que disminuye el plastificador, bajo el límite inferior, la acción fototrópica disminuirá apreciablemente, especialmente en el ciclo de desvanecimiento
- 25.- o reversión del cambio de color.
- De modo similar, el tipo de plastificador empleado es importante y aunque al fabricar unidades de cristal de seguridad laminadas todos los plastificadores usados
- 30.- comunmente producirán unidades fototrópicas practicables,



- podrán tenerse unidades más eficaces y estables mediante la adecuada selección de los plastificadores. Por ejemplo, en la fabricación comercial de cristal de seguridad laminado, las capas internas de polivinilo butiral son generalmente y preferiblemente plastificadas con 3GH
- 5.- (di-2-etil butirato trietileno glicol) y pueden plastificarse así al hacer una unidad fototrópica de esta naturaleza. Sin embargo, la duración de dicha unidad fototrópica laminada puede ampliarse empleando simplemente un plastificador diferente. Por ejemplo, una unidad laminada, compuesta de dos láminas de 3'175 mm. de hierro que contenga cristal absorbente del calor, con una papa interna de 0'38 mm de polivinilo butiral plastificado con 3GH y que se haga fototrópica al desmenuzar un ditizonado de metal
- 10.- en la capa interna, se probó con una unidad que era idéntica a excepción de que la resina fué plastificada con di (iso-decil) 4'5 tetrahidroftaleno-epoxo (PEP), exponiéndose 45° al sur en la dirección de la luz del sol. La unidad con la capa interna plastificada con PEP tuvo una
- 15.- duración efectiva de más de 10 veces tan prolongada como la plastificada con el 3GH.
- 20.-

- Otros plastificadores que han sido empleados del mismo modo y que han sido probados, se ha encontrado que proporcionan a las unidades duraciones efectivas que varían en longitud del 3GH en relación con el PEP, son:
- 25.- di-2-etilbutirato trietileno glicol; dibutil sebacato; dibutilcelosolve adipato; tributil citrato; tala to epoxo; tris-betacloroetil fosfato; di-2-etilexil adipato; Benzo-flex 2-45; derivado de soja; dibutil isosebacato; dioctil
- 30.- ftalato; dietileno glicol disperargonato; di-isobutil



344199

- adipato; dicapril sebacato; dibenzil sebacato; trietileno glicol diperlagonato; dibutil tereftalato; tributil fosfato; Cabflex HS-10, tricesil fosfato; iso-actildeciladipato; dicapril adipato; di-2-etilheximetil adipato; acetiltributil citrato; iso-otildecilftalato; di-isooctil adipato; metilcicloexil ftalato; di-isooctil sebacato; dicapril ftalato; di-2-etilhexoato trietileno glicol; dibutoxietyl sebacato.
- 5.-
- 10.- Otra característica de la invención, que tiene un efecto pronunciado en la prolongación de la vida efectiva del cuerpo fototrópico, es la proporción de un retardador de descomposición en el cuerpo o formando parte del mismo. Dicho retardador adopta preferiblemente la forma de tamiz diseñado para reducir materialmente el paso al material fototrópico de los rayos de luz de una longitud de onda que tengan un efecto nocivo sobre el mismo en tanto que, al mismo tiempo, no interfiera apreciablemente el paso de luz de las longitudes de onda de excitación o activación.
- 15.-
- 20.- Una de las ventajas del cristal de seguridad laminado o del cristal que es casi de seguridad en las fases de esta invención, es que proporcionan un retardador de descomposición incorporado en la lámina o láminas de cristal que se laminan con el transportador de plástico para el ditizonado de metal. De este modo, todos los cristales en placa o lámina comerciales, son pantallas naturales, puesto que todos ellos actúan de modo que cortan el paso de algunos de los rayos de luz al menos, en el extremo ultravioleta del espectro, mientras son altamente transmisores de la luz visible; y su eficacia como retardadores de
- 25.-
- 30.-



descomposición para los ditizonados de metal puede estimularse empleando los llamados cristales que absorben el calor o que contienen hierro superior.

- Otros tipos de retardadores de descomposición
- 5.- contemplados por esta invención son los filtros de luz ultravioleta de diversas clases, que contienen tanto los tipos absorbentes como los reflectantes y que incluyen específicamente películas reflexivas, transparentes y materias colorantes especiales.
- 10.- Ahora con referencia a los dibujos, en la figura 1ª se ha ilustrado la forma más sencilla de cuerpo fototrópico considerado por esta invención y que es una hoja o capa de plástico 10 que lleva, o se hace fototrópica, por un ditizonado de metal que puede ser desmenuzado en el cuerpo plástico o aplicado como un recubrimiento sobre una de sus superficies. Generalmente hablando, se prefiere que el ditizonado de metal se desmenuce en el cuerpo plástico, el cual es de un espesor y plasticidad que dependerá del uso a que se destine.
- 15.-
- 20.- Así, cuando va a usarse como una capa interna para un cristal de seguridad laminado, la hoja 10 será usualmente de 0'38 mm de espesor aproximadamente y será plastificada con cerca de 43 partes de plastificador para darle una consistencia altamente flexible en la temperatura ambiente.
- 25.- Por otra parte, si la hoja 10 va a usarse por sí misma o como una hoja fuera del centro en una unidad laminada, puede ser considerablemente más espesa y más ligeramente plastificada para proporcionar una lámina que se soporte así misma e incluso más rígida en la temperatura ambiente.
- 30.- La hoja plástica 10 puede tener un retardador de



344199

- descomposición incorporado a ella; añadido a ella, o asociado con ella en cualquiera de los modos ya sugeridos y que se describirán a continuación de un modo más completo. Por ejemplo, la forma más sencilla de laminación que se
- 5.- considera por la invención, se muestra en la figura 2ª, en que está compuesta de una hoja de plástico fototrópico 10' y una hoja única de cristal 11 unida a una superficie de la misma. Cuando esta unidad está situada con el cristal hacia la fuente de luz, el cristal servirá como un retardador de descomposición del modo que ya se ha explicado.
- 10.- Lo mismo es cierto con la forma más comúnmente usada de cristal de seguridad laminado que se muestra en la figura 3ª, en donde la capa interna fototrópica 10' está laminada entre dos hojas de cristal 12 y 13. En las figuras
- 15.- 4 a 7 se ilustran otras diversas combinaciones y disposiciones de la laminación de cristal-plástico, todas las cuales usan el cristal como retardador de descomposición, pero que también pueden incluir otros y medios más eficaces para la vida efectiva de la capa de plástico fototrópico que contienen.
- 20.- Para probar el efecto de un número representativo de disposiciones específicamente diferentes de laminaciones y de retardadores de descomposición específicamente diferentes, se hicieron 10 series diferentes de muestras de cristal de seguridad laminado. En cada una de éstas, la capa
- 25.- o capas internas de plástico fueron de polivinilo butiral, plastificadas con di (iso-decil) 4'5 tetrahidroftalato epoxo y se hicieron fototrópicas al desmenuzarlas en difeniltiocarbazona-mercurio-para-anisole del modo descrito en el
- 30.- ejemplo. Las capas internas eran de los espesores usuales



0'38 mm, las hojas de cristal eran aproximadamente de 3'175 mm de espesor y el ciclo de laminación utilizado fué de 14'577 Kg/cm² a 121°C durante 20 minutos.

5.- Se este modo se proporcionó un control contra el cual podría ser medido el efecto de los retardadores de descomposición específicos (filtros y películas).

10.- La configuración de cada uno de los diez laminados se expone en la columna encabezada de este modo del cuadro A que se incluye a continuación, extendiéndose los datos para cada laminado de izquierda a derecha, a partir de la derecha.

CUADRO A

Laminado nº	Configuración	Transmisión inicial						
		Luz	Oscuro	Gama				
15.-	1 RP-(1)-RP Filtro A-EZ	55'3	14'8	40'5				
	2 RP-(II)-RP Filtro A-EZ	55'8	15'9	39'9				
	3 RP-(I)-Filtro B-EZ	57'8	16'4	41'4				
	4 RP-(II)-Filtro B-EZ	57'9	16'1	41'8				
	5 RP-(I)-Filtro B-RP	65'0	18'5	46'5				
20.-	6 RP-(II) Filtro B-RP	65'7	22'2	43'5				
	7 EZ-(I)-EZ	51'8	13'8	38'0				
	8 EZ-(II)-EZ	52'0	17'2	34'8				
	9 RP-(II)-RP-Filtro A-RP Película	32'9	11'0	21'9				
	10 RP-(II)-RP-Película	31'0	10'9	20'1				
25.-	Transmisión después de horas de exposición en la atmósfera-Luz							
	<u>104</u>	<u>245</u>	<u>386</u>	<u>466</u>	<u>578</u>	<u>707</u>	<u>843</u>	<u>1000</u>
	57'8	58'5	59'8	61'1	62'1	59'1	61'2	62'2
	58'7	60'0	60'9	62'1	62'9	60'8	62'7	63'1
	60'0	59'0	62'7	63'1	64'0	60'9	63'9	64'8
30.-	61'2	61'5	64'9	65'0	65'9	63'9	65'2	66'8



344199

	67'2	66'2	68'7	70'1	71'1	68'2	71'2	71'9
	68'9	67'8	70'2	70'8	71'9	68'1	70'9	72'0
	53'9	52'8	55'2	56'1	57'8	57'8	58'2	58'9
	56'2	55'0	57'8	58'2	59'1	59'2	60'8	61'9
5.-	33'2	34'4	34'9	35'1	35'2	33'2	35'1	35'0
	33'9	33'0	34'0	34'6	34'9	34'9	35'0	35'2

	Transmisión final			Pérdida de transmisión después de 1000 horas	
	Luz	Oscuro	Gama	Luz	Oscuro
	62'2	33'3	28'9	6'9	18'5
10.-	63'1	32'8	30'3	7'2	16'9
	64'8	35'8	29'0	7'0	19'4
	66'8	42'1	24'7	8'9	26'0
	71'9	39'1	32'8	6'9	20'6
	72'0	38'7	33'3	6'3	16'5
15.-	58'9	41'0	17'9	7'1	27'2
	61'9	49'0	12'9	9'9	31'8
	35'0	16'9	18'1	2'1	5'9
	35'2	23'2	12'0	4'2	12'3

En la columna "Configuración" del cuadro anterior

20.- RP denota una lámina de cristal de placa regular y EZ una lámina de cristal de hierro elevado; los números romanos indican una capa interna de plástico fototrópico, hecha según el método numerado del ejemplo citado con anterioridad; Filtro A y Filtro B significan filtros particulares

25.- de luz ultravioleta y Película quiere decir una película reflectante, transparente. Los laminados designados con los números 1 y 2 (ilustrados en la figura 4ª de los dibujos) y el designado con el número 9 (ilustrado en la figura 6ª) se hicieron con tres pliegues de cristal 14. Todos los demás

30.- (ilustrados en las figuras 3ª, 5ª y 7ª) se hicieron con dos



344199

pliegues de cristal 12 y 13.

- En los laminados 1 y 2 (ilustrados en la figura 4^a), 3 a 6 (ilustrados en la figura 5^a) y 9 (ilustrado en la figura 6^a) los filtros UV, 15, de dos composiciones diferentes, fueron los que se utilizaron, dependiendo de su posición en los laminados. El Univil D-50, fué adquirido en General Aniline and Films Corporation, Nueva York, Estado de Nueva York, Estados Unidos de América y fué utilizado como el material de filtro de ambas láminas; y el
- 5.- Filtro A se hizo combinando 50 gramos, de Butvar, 20 gramos de 3GH, 0'2100 gramos de Univil D-50 y 0'0500 gramos de paraoctil fenol, en una lámina de 0'38 mm. El Filtro B fué idéntico, a excepción de que se usaron 20 gramos de PEP como plastificador, El Filtro B se utilizó cuando la
- 10.- lámina de filtro se colocó en contacto, con la capa interna fototrópica (laminados 3 a 6, ilustrados en la figura 5^a) porque como se ha explicado anteriormente, el material fototrópico en contacto con el PEP tiene una duración efectiva más prolongada.
- 15.- Las películas 16 de los laminados 9 y 10 (ilustrados en las figuras 6 y 7 respectivamente) eran películas azules de composición Sn-Sb atomizada sobre el cristal y tenía una transmisión del 45%.
- 20.- Las cifras del Cuadro A presentan los datos de exposición en porcentajes de transmisión de luz, ya que los laminados se examinaron a diversos intervalos, de hasta
- 25.- 1000 horas, en un medidor de interperie de arco único. Las lecturas durante el período de exposición se tomaron todas en la luz o estado no excitado, pero las transmisiones
- 30.- inicial y final están tanto en la condición de luz como en



- la de oscuridad. Las lecturas de la oscuridad se tomaron tan rápidamente como fué posible, pero ya que la pérdida de matiz comienza inmediatamente, estas lecturas no son el mínimo exacto. La gama es la diferencia entre las lecturas de luz y oscuridad. Se presentan datos similares sobre los laminados después de 1000 horas de exposición. Las dos últimas columnas muestran la pérdida en transmisión por desvanecimiento durante la exposición a la luz y en la condición de oscuridad. Después de 578 horas, se interrumpió la exposición durante un período de dos meses y después se reanudó.

Los resultados de la exposición, como se observaron al comparar la pérdida de transmisión por las diversas configuraciones, muestran entre otras cosas que:

- 15.- a) - La combinación de película y filtro es muy eficaz para retrasar el desvanecimiento, siendo la pérdida después de más de 1000 horas, del 2'1% y 5'9% en las formas de luz y oscuridad respectivamente.
- 20.- b) - La película reflectante dá más protección que el filtro, cada uno por sí mismo (comparar los laminados 6 y 10).
- 25.- c) - El uso de tres pliegues de cristal con filtros separados parece no ser una gran ventaja sobre los dos pliegues con el filtro en contacto con la lámina fotográfica (comparar los laminados 1 y 2, con los números 3 a 6). Sin embargo, el efecto del filtro es muy positivo, como se muestra comparando los laminados 9 y 10.
- 30.- d) - Cada laminado que contenía un filtro en cualquier posición, se recuperó notablemente durante el descanso de los dos meses a 578 horas. No ocurrió lo mismo con los otros.
- También se observó que el color naranja en el



- plástico amarillo no excitado es inestable y se desvanece rápidamente al sol o en el medidor de interperie, dejando un amarillo suave, pero que no tiene un efecto significativo sobre la densidad del color azul excitado; el uso de
- 5.- una película azul 16 rebajó definitivamente el tono del del color amarillo, y después de 1000 horas de exposición, todos los laminados todavía se coloreaban a la luz brillante del sol y se desvanecían en la oscuridad en la proporción normal.
- 10.- Siguiendo las pruebas de exposición registradas en el cuadro A, se diseñaron pruebas adicionales, que fueron realizadas para mostrar la eficacia de las materias colorantes como retardadores de descomposición. Los resultados de estas pruebas se muestran en las curvas de transmisión
- 15.- de las figuras 8ª y 10ª de los dibujos y están basadas en el conocimiento de que los rayos de luz en el área del espectro entre 0'3 y 0'45 micrones, son los que causan la más rápida descomposición y la pérdida de eficacia resultante en los ditizonados de metal fototrópicos.
- 20.- Así, como se observa en la figura 8ª, una muestra hecha como en la figura 3ª y con la capa interna 10' compuesta de 50 gramos de polivinilo butiral plastificado con 20 gramos de PEP y hecha fototrópica al tener 0'0750 gramos de DZ-Hg-p-anisole combinada en la misma y sin retardador
- 25.- de descomposición a excepción del cristal de la laminación, muestra una reducción definitiva de transmisión en el área crítica, con una transmitencia máxima de alrededor del 30% en el área de 0'37 a 0'40 micrones.
- 30.- Sin embargo, cuando una capa interna preparada del mismo modo, pero con 0'2800 gramos (4%) del material



- de filtro ultravioleta añadidos, se utiliza, la transmisión en el área crítica del espectro se reduce intensamente, como se muestra por la línea de trazo completo 17 de la figura 9ª. Se obtiene una mejora adicional, con una reducción
- 5.- relativamente ligera en la visibilidad, añadiendo 0'7000 gramos (1%) del material de filtro, del modo que se ilustra mediante la línea cortada 18 de la misma figura; pero no se obtiene prácticamente ninguna ventaja cuando el material de filtro se incrementa más allá de ese punto. En efecto,
- 10.- 1'4000 gramos (2%) dá una curva substancialmente igual a la de la figura 18ª.
- Por otra parte, cuando se añaden cantidades mucho más pequeñas de materia colorante amarilla en lugar del material de filtro a la capa interna, se observa una sorprendente reducción en transmisión en el área crítica. De este
- 15.- modo, la figura 10ª ilustra el resultado de añadir solamente 0'0500 gramos de (0'07%) una materia colorante amarilla (vendida por National Aniline Co, Nueva York, Estados Unidos como Plastic Yellow MGS) a la capa interna. La adición de
- 20.- una cantidad incrementada de la materia colorante (0'1000 gramos o el 0'14%) dá incluso una curva más aplanada entre 0'3 y 0'5 micrones y, cuando se usan 0'3000 gramos (0'43%) la curva parece ser completamente plana entre estos puntos y prácticamente sin ninguna pérdida en la transmisión visible.
- 25.- En vista del notable rendimiento de la materia colorante y de la relativa facilidad con la cual puede incorporarse a cualquier tipo de unidad, desde una capa única de plástico fototrópico hasta la más complicada laminación del tipo plástico-cristal, generalmente se prefiere como
- 30.- retardador de descomposición.



Al seleccionar la materia colorante solamente es necesario que sea compatible con los materiales que tiene que entrar en contacto y que sea generalmente de un color en la región del amarillo-naranja, siendo los más eficaces los del color amarillo o los del amarillo anaranjado.

5.-

Cuando como en el caso de los ditizonados mercurícos, el cuerpo fototrópico es de un color amarillento, la adición de un amarillo a la materia colorante naranja no altera materialmente la apariencia de la unidad y, en cualquier caso, puede tenerse alguna modificación del color para mejorar o resaltar la apariencia del tono de la unidad en su ambiente, como se ha indicado anteriormente, mediante el uso de películas reflectantes, transparentes 16, de materiales que proporcionarán el deseado color modificado o complementario.

10.-

15.-

N O T A

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

1ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos que comprenden un cuerpo de plástico caracterizado porque con dicho cuerpo de plástico se asocia un material ditizonado para hacerlo fototrópico, poseyendo un retardador de descomposición para dicho ditizonado.

20.-

2ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según la reivindicación primera, caracterizado porque dicho cuerpo de plástico adopta forma de lámina y el metal ditizonado se encuentra incorporado a dicha lámina.

25.-

3ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque el cuerpo de plástico

30.-



344199

se constituye por una lámina de polivinilo butiral plástica con di (iso-decil) 4,5 tetrahidroftalato epoxo y el ditizonado es difeniltiocarbazona-mercurio-anisole.

- 4^a.- Procedimiento de obtención de materiales
- 5.- fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque el cuerpo de plástico se constituye por una lámina de polivinilo butiral plástica con di (iso-decil) 4,5 tetrahidroftalato epoxo, el ditizonado es difeniltiocarbazona-mercurio-para-anisole y
- 10.- el retardador es una materia colorante amarilla.
- 5^a.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera a tercera, caracterizado porque el retardador comprenderá por lo menos un miembro del grupo compuesto por una lámina de cristal, un filtro ultravioleta, una película transparente que refleja la luz y una materia colorante amarilla.
- 15.-
- 6^a.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque el retardador estará constituido por lo menos por una lámina de cristal laminada por calor y presión a dicho plástico.
- 20.-
- 7^a.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según la reivindicación sexta, caracterizado porque la lámina de cristal, es cristal que absorbe el calor.
- 25.-
- 8^a.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque el retardador incluirá láminas de cristal espaciadas y un filtro ultravioleta laminado por calor y presión con dicho plástico entre el cristal.
- 30.-
- 9^a.- Procedimiento de obtención de materiales



fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera a cuarta, caracterizado porque el retardador comprenderá una lámina de cristal laminado por calor y presión con el plástico y una película transparente que repele el calor

5.- y que está asociada con dicha laminación.

10.- 10ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según la reivindicación primera, caracterizado porque el cuerpo de plástico se constituye por una lámina plastificada con un plastificador compatible, el retardador comprende una materia colorante amarilla y el ditizonado y la materia colorante están mezclados con el plástico en la lámina plastificada.

15.- 11ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según la reivindicación primera, caracterizado porque el cuerpo de plástico es una lámina de polivinilo butiral plastificada con di(iso-decil) 4'5 tetrahidroftalato epoxo, el ditizonado es difeniltiocarbazona-mercurio-para-anisole, y el retardador comprende láminas de cristal laminadas por calor y presión con las superficies opuestas de dicha lámina de plástico plastificada.

20.-

12ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según la reivindicación decimoprimerá, caracterizado porque una de dichas láminas de cristal, por lo menos será una lámina de cristal que absorbe el calor.

25.- 13ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera a decimosegunda, caracterizado porque el plástico es una lámina de resina sintética que deberá contener por lo menos uno de los siguientes: un grupo hidroxilo, un grupo amino reactivo, un grupo nitro, un monómero metacrilato

30.-



367

344199

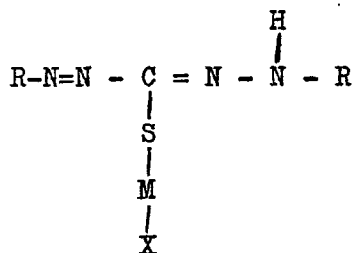
y estará plastificado con 25 a 45 partes por peso de un plastificador compatible.

5.- 14ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según la reivindicación decimotercera, caracterizado porque la resina plástica sintética es una lámina de polivinilo butiral.

10.- 15ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según la reivindicación decimocuarta, caracterizado porque dicho polivinilo butiral está plastificado con di (iso-decil) 4'5 tetrahidroftalato epoxo.

16ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera a decimiquinta, caracterizado porque el ditizonado tiene la siguiente fórmula estructural:

15.-



20.- en donde M es un elemento seleccionado del grupo que se compone de bismuto, cadmio, cobalto, cobre, oro, indio, hierro, plomo, manganeso, mercurio, níquel, paladio, platino, polonio, plata, telurio, talio, estaño y cinc; donde R es un grupo aril y X es un radical que contiene un grupo seleccionado de los que se componen de carboxilo, éter, éster, amida, imida, nitrilo, anhídrido, amina, halida, nitrato, acrilato, metacrilato, éteres aril halogenados, piridil, sulfonato, isocianato, tiocianato, cianida, molibdato, tungstato y grupos diversos.

30.-

17ª.- Procedimiento de obtención de materiales



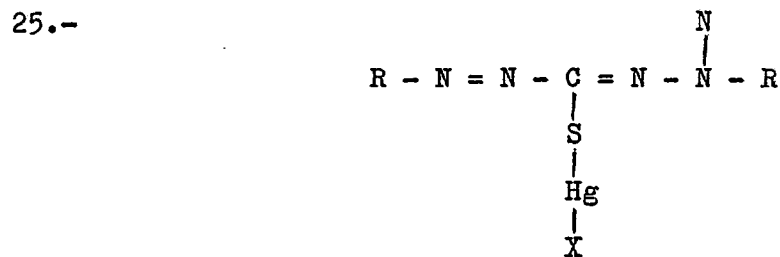
344199

fototrópicos, según cualquiera de las reivindicaciones primera a decimoquinta, caracterizado porque el ditizonado es un ditizonado mercuríco seleccionado del grupo compuesto por DZ-Hg-citrato; DZ-Hg-succinimida; DZ-Hg-(1); DZ-Hg-

- 5.- MoO₄; DZ-Hg-WO₄; DZ-Hg-cinnamato; DZ-Hg-piridina; DZ-Hg-Mo-oxalato; DZ-Hg-PMA; DZ-Hg-tiofeno; secundario DZ-Hg- (II) Cl; DZ-Hg-CN; DZ-Hg-PVMA primario + secundario; DZ-Hg-SCN; DZ-Hg-Ferroceno; DZ-Hg-P-anisole; DZ-Hg-p-anisole + H₂WO₄; DZ-Hg-p-anisole + H₂MoO₄; DZ-Hg-pirrolidona; DZ-Hg-n-butylcrotonato; DZ-Hg-itaconato; DZ-Hg-metacrilato; DZ-Hg-butylacrilato; DZ-Hg-volan; DZ-Hg-ácido metacrílico; DZ-Hg-bióxido vinilciclohexano; DZ-Hg-EDTA; DZ-Hg-EDTA-Fe; DZ-Hg-5.3 dime-totibenzidino; Hg (H DZ)₂ , haciendo a dicho cuerpo fototrópico.

- 15.- 18ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque el ditizonado es difeniltiocarbazona mercurio-para-anisole,

- 20.- 19ª.- Procedimiento de obtención de materiales fototrópicos, según las reivindicaciones primera o segunda, caracterizado porque el cuerpo plástico es una lámina de polivinilo butiral plastificada con di (iso-decil) 4'5 tetrahidroftalato epoxo y el ditizonado es un ditizonado mercuríco que tiene la siguiente fórmula estructural:



- 30.- en donde R es un grupo aril y X es un radical que contiene



344199

un grupo seleccionado de los que se componen de carboxilo, éter, ester, amida, imida, nitrilo, anhídrido, amina, halida, nitrato, acrilato, metacrilato, éteres acril halogenados, piridil, sulfonato, isocinato, tiocinato, cianida, molibdato, tungstato y grupos diversos.

5.-

20.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE MATERIALES FOTOTROPICOS.

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

10.-

Madrid, 17 AGO. 1967

A handwritten signature in black ink, consisting of several vertical and diagonal strokes, positioned below the date.



344199

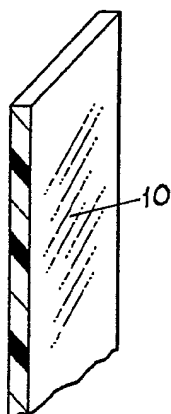


Fig. 1.

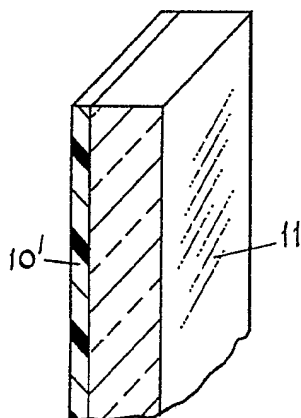


Fig. 2.

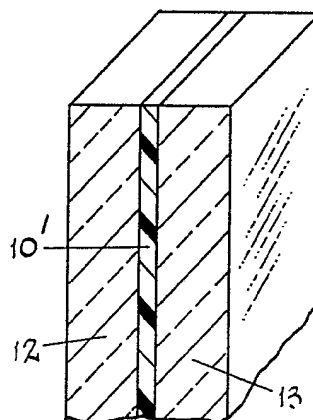


Fig. 3.

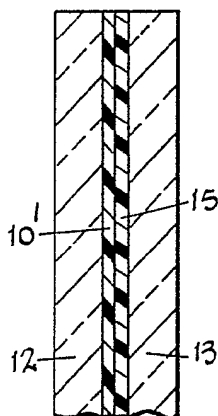


Fig. 5.

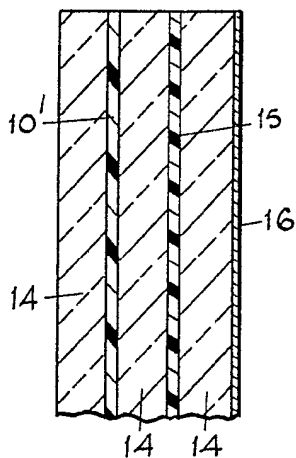


Fig. 6.

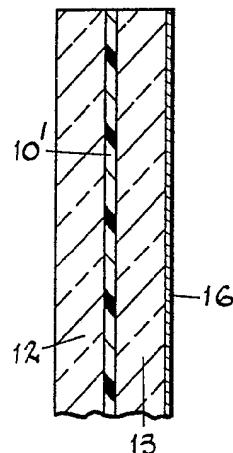


Fig. 7.

ESCAL. V. TABLE
12 27 1911

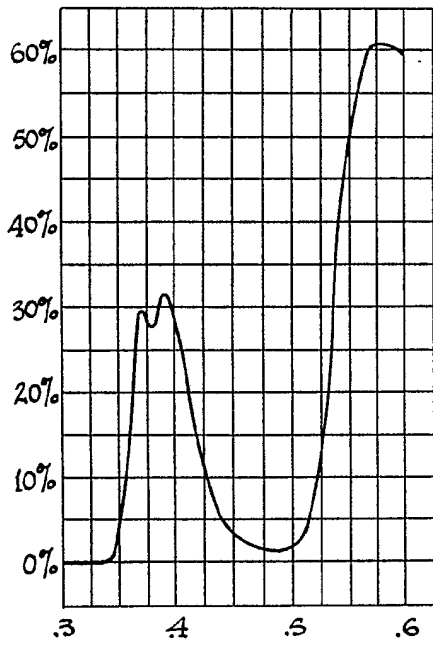


Fig. 8.

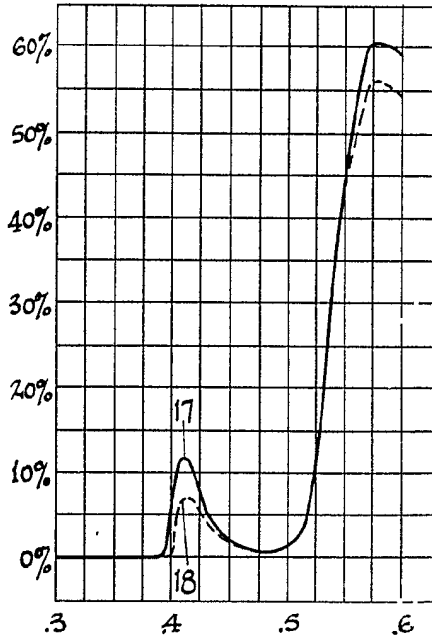


Fig. 9.

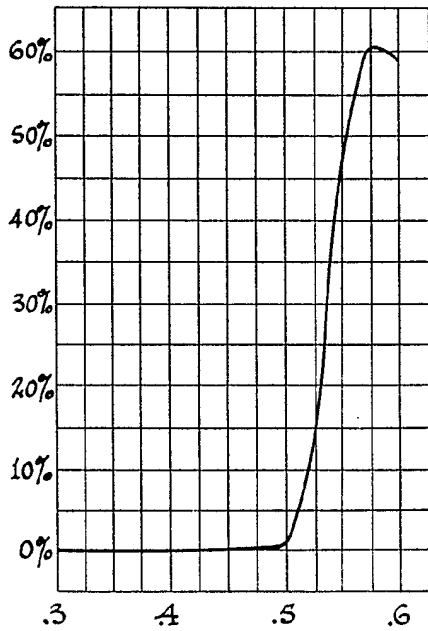


Fig. 10.

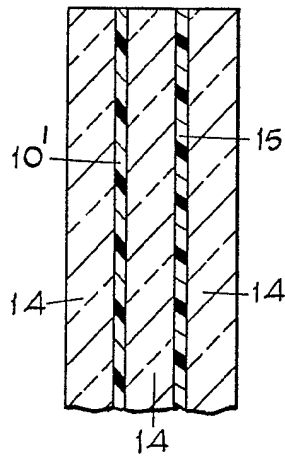


Fig. 4.

[Faint, illegible text and a signature at the bottom right of the page.]