

354770

P.-38.427

Case Nº 4135
File Nº F4135-Cl.
Division: Glass

Memoria descriptiva

14 AGO. 1958



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de PPG INDUSTRIES, INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania
Estados Unidos de América.

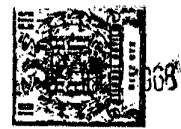
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UNA RESINA DE POLIURE
TANO" (Clase Internacional C08g)



Antecedentes del Invento

Las resinas de poliuretano han llegado a ser de considerable utilidad comercial en los últimos años como plástico importante para pinturas, materiales aislantes, esponjas flexibles, plásticos reforzados, y muchos más - productos. Usualmente, la resina de poliuretano debe tener una excelente adherencia a otros materiales para que sea útil. Ocasionalmente, sin embargo, es deseable una adherencia reducida en ciertas aplicaciones de las resinas de poliuretano. Por ejemplo, las esponjas de poliuretano moldeadas no deberán adherirse a los moldes. Además, se ha descubierto recientemente que las capas intermedias para estratificados de vidrio de seguridad deberán tener menos adherencia de la que se obtiene en la actualidad de las resinas de que se dispone comercialmente de polivinil butiral y de poliuretano.

El uso de los artículos de vidrio estratificados se ha generalizado, principalmente en los campos de los vidrios para automóviles, autobuses, aviones y similares. Una expresión común para los estratificados usada en estas aplicaciones es la de "vidrio de seguridad". El vidrio de seguridad es un emparedado de vidrio compuesto de un material de capa intermedia que une entre sí dos o más placas u hojas de vidrio. La adherencia entre las placas de vidrio y la capa intermedia es tal que la rotura del vidrio produce una dispersión mínima de fragmentos de vidrio roto. La Solicitud de Patente cedida en común Número 497,042 -- presentada con fecha 18 de Octubre de 1965, describe que los recientes desarrollos en los estratificados de vidrio de seguridad indican que se prefiere una adherencia óptima



entre el vidrio y la capa intermedia. Esa adherencia ópti-
ma es algo inferior a la adherencia usual que tiene lugar
entre los materiales corrientes de capa intermedia y el -
vidrio.

5 Con objeto de que una capa intermedia resinosa
sea eficaz para fines de vidrio de seguridad, debe tener
una serie de propiedades que incluyen: (1) un alto nivel
de absorción de energía de impacto, de modo que pueda so-
portar un impacto fuerte con objetos en movimiento (alta
10 resistencia a la tracción y un tanto por ciento alto de -
alargamiento representan medidas de esta propiedad); (2)
buena resistencia a la cizalladura y al desgarramiento pa-
ra evitar su separación del vidrio roto; (3) suficiente -
adherencia al vidrio para evitar que cualesquiera trozos -
15 rotos de vidrio salgan despedidos y hieran a las personas
próximas, es decir, que el estratificado de vidrio y resi-
na deberá permanecer entero como tal después de haberse ro-
to; (4) excelente transparencia óptica inicial y mantenida;
y (5) buenas características de resistencia a la acción de
20 los agentes atmosféricos, de modo que cumpla debidamente -
su función después de muchos años de uso.

 Antes de 1929, el vidrio de seguridad era gene--
ralmente de mala calidad, especialmente a temperaturas in-
feriores a la de congelación del agua. Ninguna de las com-
25 posiciones resinosa que se usaban como capas intermedias
hasta esa época conservaba su elasticidad y su adherencia
al vidrio a bajas temperaturas. Las composiciones más co--
rrientes de capa intermedia que estaban en uso en esa épo-
ca incluían los acrilatos, el acetato de celulosa, el ni--
trato de celulosa y la gelatina. Además, la unión entre la
30



capa intermedia resinosa y las hojas de vidrio se debilitaba con el tiempo. Finalmente, la industria del vidrio de seguridad llegó a usar la autoclave como medio para estratificar el vidrio de seguridad, y se consiguió una --

5 unión que fué aceptable por la industria y el público. --

Posteriores perfeccionamientos en el uso de las autoclaves, tales como el del procedimiento de la "bolsa de caucho" y el procedimiento de autoclave con compresión previa, fueron desarrollados más tarde para suavizar el problema de la mala unión en los bordes. Se comprobó que un

10 polímero de alcohol vinílico plastificado, hecho reaccionar parcialmente con butiraldehído (Patente de los EE.UU. Número 2.120.628) superaba la fragilidad a bajas temperaturas, y se desarrolló entonces un vidrio de seguridad --

15 aceptable que era eficaz a bajas temperaturas, especialmente a las temperaturas experimentadas por los automóviles en tiempo de invierno.

Aunque el poli (alcohol vinílico) que ha sido hecho reaccionar parcialmente con butiraldehído (polivinil ..

20 butiral) es en muchos aspectos excelente para uso como capa intermedia para vidrio de seguridad, debe emplearse en forma de hoja y ser posteriormente estratificado entre hojas de vidrio a altas temperaturas (116°C a 149°C) y a presiones entre 10,5 y 14 kg/cm². Debido a tales limitaciones

25 de procedimiento, juntamente con el coste del vidrio de seguridad producido de esta manera, no se ha empleado el vidrio de seguridad estratificado hasta su máxima utilidad potencial. Por ejemplo, hay aplicaciones arquitectónicas para capas intermedias de muchos colores diversos, para estructuras de vidrio que tienen dimensiones que no pueden --

30



conseguirse convenientemente partiendo de materiales en forma de hoja. Además los coeficientes de seguridad que actualmente se requieren se aproximan a las propiedades máximas que pueden obtenerse de las capas intermedias de polivinil butiral.

5

Muchas de las limitaciones y desventajas antes citadas de las capas intermedias de polivinil butiral pueden ser eliminadas produciendo estratificados por colada de materiales que forman polímeros entre capas de vidrio.

10

Por ejemplo, pueden ser producidos estratificados con una capa intermedia colada y curada en posición, por un procedimiento continuo. El curado puede ser efectuado mientras la unidad se mueve a través de un horno de túnel, eliminándose así la autoclave que actúa como un "cuello de botella" en el procedimiento usual de estratificación.

15

Otra ventaja es que al colar la capa intermedia se obtienen -- contacto íntimo y adherencia uniforme en toda la cara de contacto entre la capa intermedia y el vidrio, independientemente de cualesquiera imperfecciones que pueda haber en

20

la superficie del vidrio. De hecho, puede prepararse vidrio de seguridad estratificado en que las partes de vidrio sean situadas deliberadamente en posiciones no paralelas. Además, las capas intermedias coladas y curadas en posición eliminarán operaciones tales como (1) lavar y secar la hoja de polivinil butiral; (2) cortar según patrón la hoja de polivinil butiral; y (3) lavar el aceite de la autoclave del estratificado acabado.

25

En la Solicitud pendiente de tramitación para Título, Número de Serie 435.017, se describía una composición de poliuretano especialmente útil como capa interme-

30



5 dia para vidrio de seguridad. Esa composición de poliuretano particular no tiene las deficiencias de muchas de las resinas que habían sido anteriormente ensayadas como capas intermedias coladas en posición. Las composiciones descritas en la Solicitud de Patente antes mencionada, formaban excelentes capas intermedias con una resistencia al impacto equivalente aproximadamente a la alta resistencia al impacto de las resinas de polivinil butiral.

Resumen del Invento

10 Se ha descubierto ahora que pueden producirse resinas de poliuretano de adherencia reducida, especialmente en una estructura de estratificado de vidrio, incorporando en ellas una pequeña cantidad, es decir, de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 3,0% en peso, de un compuesto de antimonio, arsénico o fósforo que contenga protones, preferiblemente de compuestos ácidos orgánicos de fósforo.

20 Los compuestos de antimonio, arsénico o fósforo especialmente útiles en este invento son los que tienen un peso molecular máximo de aproximadamente 1.000 por protón (hidrógeno ácido) presente en el compuesto, aunque el peso molecular preferido por protón es menor de aproximadamente 500, mientras que se obtienen resultados óptimos cuando el peso molecular por protón es menor de aproximadamente 200.

25 Los compuestos más sencillos que contienen protones, útiles en este invento, son los ácidos tales como el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, el ácido arsénico, el ácido arsenioso, y el ácido antimónico. Los compuestos más complejos útiles en este invento comprenden los deri-



vados orgánicos de fósforo, arsénico y antimonio, especialmente los ésteres orgánicos de esos compuestos.

No es preciso que los protones de esos compuestos estén unidos por un puente de oxígeno al átomo de fósforo, arsénico o antimonio, Entre los compuestos útiles - que no tienen el grupo $-O^- [H^+]$ unido al átomo de fósforo, arsénico o antimonio, se incluyen los derivados del ácido carboxílico que tienen la estructura general



en que A es un radical orgánico, Y es un miembro del grupo consistente en fósforo, arsénico y antimonio. El subíndice n representa el número de radicales orgánicos necesarios para establecer la neutralidad eléctrica del átomo - particular de fósforo, arsénico o antimonio. El número n - podría ser cualquier número entero de uno a cinco, aunque el máximo más corriente para n es 3. La expresión "radical orgánico" está destinada a incluir los grupos en que un - átomo de carbono puede estar enlazado directamente al átomo Y, o puede estar enlazado por intermedio de un átomo de oxígeno.

Los compuestos preferidos útiles en este invento son aquellos en que el átomo de hidrógeno (protón) está enlazado mediatamente al átomo de fósforo, arsénico o antimonio. Tales compuestos tienen la estructura general



30 en que B es cualquier radical orgánico y los números m y p

6 JUN.



representan números cuya suma satisface la valencia del átomo Y que representa el átomo de fósforo, arsénico o antimonio. La suma de m más p no deberá exceder de 3, pero puede ser inferior a este número.

5 Aunque la anterior fórmula (2) indica que los átomos de fosforo, arsénico y antimonio tienen un átomo de oxígeno conectado por un enlace covalente coordinado, también son útiles los compuestos en los que ese átomo de oxígeno está sustituido por un átomo de azufre.

10 En lo que antecede se han descrito tipos generales de compuestos útiles para reducir la adherencia de las resinas de poliuretano. No obstante, los compuestos específicos que siguen constituyen ejemplos de los numerosos compuestos útiles en este invento.

15 Los compuestos de arsénico típicos útiles en este invento incluyen:

ácido arsenioso

ácido arsénico

arsenito metílico

20 arseniato metílico

arsenito etílico

arseniato dietílico

arsenito laurílico

arseniato estearílico

25 arsenito linolílico

arseniato dilinolílico

arsenito fenílico

arsenito difenílico

arseniato toliílico

30 arseniato ditolílico



y similares. También son útiles en este invento otros numerosos arsenitos y arseniátos orgánicos que tienen al menos un hidrógeno ácido.

Entre los compuestos de antimonio típicos útiles en este invento, se incluyen:

ácido antimónico
 antimoniato metílico
 antimoniato propílico
 antimoniato dibutílico
 antimoniato laurílico
 antimoniato estearílico
 antimoniato fenílico

y similares. También son útiles en este invento otros numerosos antimoniatos que tienen al menos un hidrógeno ácido.

Los ácidos de fósforo y derivados orgánicos de fosforo que tienen al menos un hidrógeno ácido son preferidos para los fines de este invento, por cuanto esos compuestos presentan superiores propiedades ácidas a las de los compuestos de arsénico y antimonio.

Los ácidos de fósforo, especialmente el ácido fosfórico y el ácido fosforoso, son aditivos eficaces para una composición de capa intermedia de poliuretano. No obstante, cuando la capa intermedia debe poseer excepcionales propiedades ópticas, por ejemplo, en estratificados de vidrio de seguridad para automóviles, se prefieren los ésteres orgánicos de fósforo que contienen hidrógeno activo. Estos ésteres incluyen fosfatos tales como:

fosfato monometílico
 fosfato dimetílico



- fosfato etílico
- fosfato dietílico
- fosfato propílico
- Fosfato dibutílico
- 5 fosfato amílico
- fosfato hexílico
- fosfato dioptílico
- fosfato decílico
- fosfato laurílico
- 10 fosfato estearílico
- fosfato oleílico
- fosfato linolílico
- fosfato dilinolílico
- fosfato mono α fenílico
- 15 fosfato difenílico
- fosfato ditolílico
- fosfato bencílico
- fosfato etilfenílico
- fosfato mono(hidroxi metílico)
- 20 fosfato bis(hidroxi propílico)
- fosfato bis(hidroxi etílico)
- bis(hidroxi polietilenoxi) fosfato
- y otros numerosos fosfatos orgánicos que tienen al menos -
un hidrógeno activo.
- 25 Otro tipo de éster orgánico de fósforo que con-
tiene hidrógeno activo, son los fosfitos orgánicos, Entre
los fosfitos orgánicos típicos útiles en este invento se -
incluyen:
- fosfito monometílico
- 30 fosfito propílico



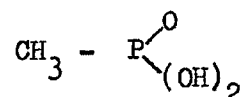
- fosfite butílico
fosfite hexílico
fosfite octílico
fosfite laurílico
5 fosfite estearílico
fosfite oleílico
fosfite linolílico
fosfite propilfenílico
fosfite naftílico
10 fosfite tolílico
fosfite hidroxietílico
fosfite(hidroxipolioxietylénico)

y otros numerosos fosfitos orgánicos que tengan al menos un átomo de hidrógeno activo.

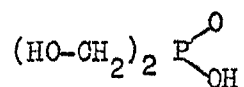
- 15 Otros compuestos de fosforo orgánicos adecuados que son útiles en este invento incluyen aquellos en que el grupo orgánico está unido directamente al átomo de fósforo. Son ilustrativos de tales compuestos los siguientes:

ácido metilfosfónico

20



ácido bis(hidroximetil)fosfónico



- 25 Otros numerosos compuestos de este tipo tales como:

ácido etil fosfónico

ácido butil fosfónico

ácido bis(hidroxiloetil)fosfónico

- 30 y similares, son útiles en este invento.

6 JUL



Otros compuestos de fosforo orgánicos adecuados útiles en este invento incluyen aquellos en que el hidrógeno ácido es proporcionado por un grupo carboxilo. Tales compuestos incluyen:

- 5 fosfato tris (carboxietílico)
 (fosfito tris(carboxilpropílico))
 y similares.

Los compuestos para reducir la adherencia, de este invento, son aquellos que poseen un hidrógeno ácido, es decir, un protón. La utilidad de un compuesto particular en este invento puede ser determinada midiendo su pH en una solución acuosa, o bien determinando su índice de acidez. El pH y los índices de acidez pueden medirse de acuerdo con los procedimientos normalizados en la técnica. Son índices de acidez típicos para algunos de los compuestos de fosforo útiles, los siguientes:

<u>Compuesto</u>	<u>Índice de acidez</u> (mg/KOH / g)
fosfato ácido metílico	667
20 fosfato ácido n-butílico	467
fosfato ácido amílico	390
fosfato ácido laurílico	249
fosfato ácido estearílico	207
fosfato ácido oleílico	175

25 Se prefiere que los compuestos que reducen la adherencia tengan un índice de acidez superior a aproximadamente 50, aunque también servirán los índices de acidez más bajos. Se requiere, sin embargo, una concentración mayor de un compuesto que tenga un índice de acidez más bajo, para conseguir los mismos resultados que un compuesto que

30

1-7-68



tiene un índice de acidez más alto.

5 Se ha descubierto ahora que puede obtenerse un
estratificado de vidrio de seguridad mejorado mediante la
adición de un compuesto de fósforo que contenga hidrógeno
activo a una composición de poliuretano, especialmente a
10 las composiciones de poliuretano descritas en la Solicitud
de Patente pendiente de tramitación Número de Serie --
435.017. Las capas intermedias de resina de poliuretano -
que contienen un éster orgánico de un ácido de fósforo que
15 contiene hidrógeno ácido, es decir, un fosfato o fosfito,
tienen una resistencia al impacto sorprendentemente alta,
en particular cuando la resina de poliuretano es el produc
to de reacción de un poliisocianato orgánico y un polial-
cohol poliol.

15 Anteriormente se han añadido compuestos de fós-
foro, tales como fosfatos orgánicos y fosfitos orgánicos,
a composiciones de poliuretano, en cantidad sustancial pa-
ra favorecer su característica de ser ignífugas o retarda
20 dora de la combustión. No obstante, puesto que no se bus-
ca la característica de ser ignífugas en las capas inter-
medias para vidrio de seguridad, la incorporación de com-
puestos de fósforo que contienen hidrógeno ácido, en capas
intermedias de resina de poliuretano para favorecer la re
sistencia al impacto, es nueva. Además, la cantidad de --
25 compuestos de fósforo que contienen hidrógeno ácido añadi
dos a resinas de poliuretano en este invento sería general
mente insuficiente para comunicar la cualidad de ignífuga
a la resina.

30 Para los fines de este invento, la cantidad de
compuestos de fósforo que contienen hidrógeno ácido incor

6 JUL



porados en una resina de capa intermedia de poliuretano, varia con la composición de la resina de poliuretano. Este invento se refiere en particular a la utilización de una cantidad de tales compuestos de fósforo que aumente eficazmente la resistencia al impacto de la capa intermedia de resina de poliuretano. Cuantitativamente, la cantidad de compuestos de fósforo que contienen hidrógeno ácido añadida para ser de utilidad en las composiciones de capa intermedia de poliuretano, está comprendida en el margen de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 3,0% en peso de la resina de poliuretano. Las cantidades preferidas de estos aditivos están incluidas en el margen del 0,1% en peso al 1,0% en peso de la resina de poliuretano.

Es sorprendente que la resistencia al impacto de un estratificado de vidrio que contenga una capa intermedia de resina de poliuretano puede ser mejorada de un modo tan considerable mediante la incorporación de una pequeña cantidad de los compuestos de fósforo descritos en lo que antecede, tal como un éster alcohólico de un ácido de fósforo. La resistencia al impacto de tales estratificados ha sido aumentada en aproximadamente el 100% mediante la inclusión de aproximadamente el 0,08% en peso de un compuesto de fósforo que contiene hidrógeno ácido, especialmente de ésteres alcohólicos de un ácido de fósforo tal como un fosfato de alcohol de cadena larga. Muchos de los estratificados preparados de acuerdo con los principios de este invento han presentado resistencias al impacto que excedían con mucho a la de los estratificados de vidrio preparados con las capas intermedias más resistentes

de polivinil butiral.



Descripción de la Resina de Poliuretano

Las resinas de poliuretano útiles en este inven-
to incluyen las preparadas a partir de la reacción de un
5 poliisocianato orgánico y un polialcohol. Las resinas de
poliuretano preferidas incluyen las descritas en la Soli-
citud de Patente pendiente de tramitación Número de Serie
435.017. Las composiciones descritas en esa Solicitud de
Patente se incorporan aquí para referencia. Aunque las -
10 preferidas son las resinas de poliuretano de la Solicitud
de Patente antes citada, debe entenderse que el invento -
se refiere a una mejora de las capas intermedias de poliu-
retano en vidrio de seguridad, en general, en que la ca--
racterística del invento es la utilización de un aditivo
15 que mejora sorprendentemente la resistencia al impacto de
un estratificado de vidrio que contiene una capa interme--
dia de resina de poliuretano.

En la preparación de las resinas de poliuretano
útiles en este invento, los poliisocianatos orgánicos em-
20 pleados son los diversos compuestos orgánicos que contie-
nen dos o más grupos isocianato, o mezclas de tales com--
puestos, incluyendo diisocianatos y triisocianatos aromá-
ticos, alifáticos y cicloalifáticos, y combinaciones de -
estos tipos. Entre los compuestos representativos se inclu-
25 yen el 2,4-tolueno diisocianato, m-fenileno diisocianato,
4-cloro-1,3-fenileno diisocianato, 4,4'-difenileno diiso-
cianato; 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno diisocianato; 1,5-
naftaleno diisocianato; 1,4-tetrametileno diisocianato; -
1,6-hexametileno diisocianato; 1,10-decametileno diisocia-
30 nato ; 1,4-ciclohexileno diisocianato; 4,4'-metileno-bis-



(ciclohexil isocianato); 1,5-tetrahidronaftaleno diisocianato; p-xilileno diisocianato; dureno diisocianato; y -- 1,2,4-benceno triisocianato. Se prefieren los arileno diisocianatos, es decir, aquellos en que cada uno de los dos grupos isocianato está unido directamente a un anillo aromático. Los tipos con distribución espacial de átomos obstaculizada (con impedimento estérico), tales como el 3,5-dietil metileno-bis-(4-fenileno isocianato) y el o,o'-dietetil-parabenceno diisocianato, en los cuales los dos grupos isocianato difieren grandemente en reactividad, son también de interés. Los isocianatos pueden contener otros sustituyentes que no reaccionan con los grupos isocianato. En el caso de los compuestos aromáticos, los grupos isocianato pueden estar unidos ya sea a un mismo anillo o ya sea a anillos diferentes. Pueden usarse dímeros de diisocianatos monómeros, y di(isocianatoaril) ureas tales como la di-(tres-isocianato-4-metil-fenil)urea.

Ordinariamente, la cantidad de poliisocianato utilizado es suficiente para hacer reaccionar un equivalente de poliisocianato por equivalente de hidroxilo del polialcohol. No obstante, esa relación no es crítica excepto para obtener resultados óptimos, habiéndose empleado cantidades más altas o más bajas sin resultados adversos. Se prefieren cantidades más altas en ciertos casos, como se describe más detalladamente en lo que sigue, mientras que las cantidades más bajas resultan simplemente en una utilización que no llega a ser completa del polialcohol en los productos de poliuretano, lo cual puede contribuir a un efecto de plastificación en la capa intermedia.

Las resinas de poliuretano útiles como materia-



les de capa intermedia en vidrio de seguridad pueden ser preparadas haciendo reaccionar todos los ingredientes en una célula formada por las capas múltiples de vidrio que se desea estratificar. Otro método de preparar esos poliuretanos es el llamado método de "prepolímero" en que el poliisocianato es hecho reaccionar parcialmente con un polialcohol para formar un producto de adición terminado en isocianato, el cual se hace luego reaccionar en la célula formada por los miembros de vidrio de seguridad con polialcohol adicional o con otro material orgánico que contenga hidrógenos activos. La expresión "hidrógeno activo" se refiere aquí a los átomos de hidrógeno activo según se determina por el método de Zerewitinoff, es decir, aquellos que reaccionan con el reactivo de Zerewitinoff. Los compuestos orgánicos que contienen hidrógenos activos a que se ha hecho referencia deberán tener al menos unos 2 átomos de hidrógeno activo por molécula.

La capa intermedia puede prepararse además en un estado termoplástico por reacción parcial de todos los ingredientes; siendo colocado el material termoplástico entre placas de vidrio y curado a un estado termoendurecido por aplicación de calor. La resina de poliuretano termoplástica intermedia se designa en la técnica como resina en "estado B".

La capa intermedia puede también ser hecha reaccionar totalmente antes de su introducción entre hojas de vidrio. Tal capa intermedia totalmente curada debe ser reblandecida ligeramente por calor dado que la estratificación requiere técnicas similares a las utilizadas con las resinas de polivinil butiral. Las capas intermedias de po-



liuretano que tienen tales propiedades pueden ser preparadas usando un tanto por ciento mayor de polialcoholes - difuncionales.

5 Los polialcoholes utilizados como reactivo para formar capas intermedias de resina de poliuretano son alcoholes orgánicos que contienen al menos dos hidrógenos - activos por molécula. Entre esos alcoholes orgánicos pueden incluirse los dioles, trioles, tetroles, y otros compuestos orgánicos que tienen múltiples grupos hidroxilo por molécula. Aunque el polialcohol es un ingrediente esencial en la preparación de las resinas de poliuretano utilizadas en este invento, pueden utilizarse otros compuestos orgánicos que contengan grupos de hidrógeno activo, - preferiblemente unos dos grupos de hidrógeno activo por -
10 molécula. Tales otros compuestos orgánicos que contienen grupos de hidrógeno activo incluyen las poliaminas, las poliamidas y similares.

Entre los polialcoholes útiles en el presente - invento se incluyen los dioles tales como el etilenglicol; el 1,4-butanodiol o el 1,6-hexanodiol; pero se prefieren
20 los polialcoholes que tienen un promedio entre dos y tres átomos de hidrógeno activo por molécula, y que son compatibles con el sistema de reacción, es decir, que son solubles en la masa de reacción. Teóricamente no hay límite - real en cuanto al número de grupos hidroxilo por molécula del polialcohol. Desde un punto de vista práctico, sin embargo, el tamaño de la molécula afectará finalmente a las propiedades tales como la solubilidad, etc. y por consiguiente hace que su uso no sea deseable. El agente de curado de polialcohol preferido es una combinación de diol -
25



y triol, especialmente una combinación de 1,4-butanodiol y trimetilol propano. En muchos casos, la combinación óptima es de seis equivalentes de 1,4-butanodiol para un -- equivalente de trimetilol propano.

5 Se ha comprobado que son operantes los polialcoholes que tienen desde dos hidroxilo por molécula hasta ocho e incluso diez grupos hidroxilo por molécula. Entre los ejemplos de polialcoholes que pueden emplearse se incluyen el trimetilol propano, el trimetilol heptano, el --
10 trimetilol etano, el pentaeritritol, el sorbitol, el aceite de ricino, los productos de reacción del alcohol alílico con estireno, los poliéter polialcoholes, los poliéster polialcoholes, los polialcoholes que contienen nitrógeno --
15 (por ejemplo, los productos de reacción de los óxidos de alcoholeno con la urea o compuestos similares), y otros.

 Cuando se usa un polialcohol como único material reactivo de isocianato, es deseable incluir en la masa de reacción un exceso de poliisocianato sobre la cantidad --
20 requerida para reaccionar con el polialcohol para formar un prepolímero terminado en isocianato, es decir, en exceso de un mol de poliisocianato por equivalente de hidroxilo de polialcohol. Así, se prefiere usar un total de más de dos moles de poliisocianato por mol de glicol cuando el polialcohol presente es un glicol. Preferiblemente hay --
25 presentes un total de aproximadamente cuatro moles de poliisocianato por mol de glicol, aunque puede usarse el doble de esa cantidad o incluso más. Generalmente, sin embargo, la menor vida de empleo útil y otras dificultades de tratamiento, así como el hecho de que disminuyan sus propiedades por debajo de las óptimas, son inconvenientes --
30



que se experimentan cuando hay presente un exceso demasiado grande de poliisocianato.

Las capas intermedias del invento pueden también ser fabricadas ventajosamente curando el prepolímero o -
5 mezcla de glicol y poliisocianato con un sistema de curado que comprende un polialcohol que tiene tres o más grupos hidroxilo y un diol. En tales productos, los diversos polialcoholes que tienen tres o más grupos hidroxilo, tales como los antes mencionados, se emplean juntamente con
10 cualquiera de una gran diversidad de dioles, por ejemplo, los glicoles de más bajo peso molecular, tal como el etileno, el propileno, el butileno, el pentileno, y superiores, o dialcoholes alcohileno sustituidos, y los diversos compuestos arílicos sustituidos con hidroxilo. Son especialmente
15 útiles el 1,4-butanodiol; el 2,2-bis(4-hidroxicicloexil)propano; el 1,5-pentanodiol; y el 2-metil-2-n-propil-1,3-propanodiol.

En estos sistemas de curado el polialcohol actúa como un agente de reticulación y el diol como un exten-
20 dedor de cadena. A fin de obtener resultados óptimos, el sistema de curado se usa en tales cantidades que el total de átomos de hidrógeno lábil es aproximadamente igual estequiométricamente a los grupos de isocianato libres del prepolímero. Generalmente, esto significa que la cantidad
25 está comprendida dentro del 5% por encima del punto estequiométrico, y preferiblemente está comprendida dentro del 3% de la proporción estequiométrica.

Con objeto de conseguir resultados óptimos con los poli(oxipolimetileno)glicoles de diversos pesos mole-
30 culares, deberán emplearse ciertas relaciones de diol a -



polialcohol, por ejemplo, se emplean preferiblemente aproximadamente 3,5 equivalentes de diol por cada equivalente de polialcohol con los más altos pesos moleculares (1,250 a 1.800), unos seis equivalentes de diol por cada equivalente de polialcohol con los pesos moleculares intermedios (650 a 850), y unos nueve equivalentes de diol por cada equivalente de polialcohol con los pesos moleculares más bajos (de unos 500 a unos 650). No obstante, pueden formarse composiciones generalmente satisfactorias de capa intermedia resinosa con relaciones de diol a polialcohol que varían desde 1,5:1 a 10:1. Además, como se ha indicado anteriormente, pueden utilizarse relaciones incluso más altas de diol a triol cuando se desea producir una capa intermedia reblandecible por el calor.

También se ha comprobado que pueden variarse las propiedades físicas del producto en cierto grado empleando ya sea un diol que comunique propiedades de plastificación al polímero final, o ya sea uno que comunique rigidez al polímero final, siendo el poli (butileno óxido) glicol de cadena recta un ejemplo del primero y siendo el 2,2,-bis (4-hidroxiciclohexil)propano un ejemplo del último. Con estos pueden usarse glicoles de pesos moleculares más altos o más bajos que los mencionados.

Otro tipo de material reactivo de isocianato aquí utilizable comprende una poliamina, preferiblemente juntamente con un polialcohol. Aunque es posible usar una poliamina sola como agente de curado para prepolímeros -- hechos de poli (oxípoli-metileno) glicoles, estos solamente proporcionan usualmente vidas de empleo útil admisibles con los glicoles del margen de más altos pesos moleculares

6 JUL



(por ejemplo, de 2.000 a 3.000). Añadiendo diferentes cantidades de varios polialcoholes, es posible ajustar el tiempo de curado de la composición resinosa para prolongar la vida de empleo útil, y también emplear glicoles de pesos moleculares más bajos con buenos resultados.

Sirven para este empleo las poliaminas que tienen 2, 3, 4, 5, 6 ó más grupos amina reactivos. Son especialmente deseables las diaminas aromáticas, tal como la 4,4'-metileno-bis (2-cloro-anilina), la diaminodifenil sulfona, la 4,4-diaminobenzofenona y la dialil melamina. Otras poliaminas que pueden usarse incluyen las aminotriacinas tales como la melamina, y las melaminas alcohol sustituidas, la benzoguanamina, las poliaminas alifáticas y otras diaminas aromáticas tales como las orto-, meta-, y para-fenileno diamina, y la p, p'-metileno dianilina. Las aminas, sin embargo, no son tan deseables como los polialcoholes cuando ha de usarse la capa intermedia de poliuretano en un producto transparente.

Juntamente con la poliamina puede utilizarse cualquiera de entre una gran diversidad de polialcoholes. Por ejemplo, pueden usarse los glicoles de más bajo peso molecular, tales como el etileno, el propileno, el butileno, el pentileno, y los alcohilodialcoholes más altos, como también pueden usarse los poli(alcoholeno óxido) glicoles de pesos moleculares más bajos, tales como el poli-propileno óxido glicol que tiene un peso molecular comprendido entre 250 y 400, y varios compuestos de arilo hidroxilo sustituidos. Son especialmente útiles el 1,4-butano-diol; el 1,5-pentanodiol; el 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil) propano, los productos de reacción de los polialcoholes -



con los óxidos de alcoholeno, el trimetilol propano, el trimetilol etano, el pentaeritritol, el aceite de ricino, los productos de reacción del alcohol alílico y el estireno, y el trimetilol heptano.

5 Es usualmente deseable que los átomos de hidrógeno lábil del sistema de curado de poliamina y polialcohol estén compensados estequiométricamente con los radicales de isocianato del prepolímero. No obstante, se obtienen propiedades bastante buenas cuando hay presentes átomos de hidrógeno lábil en menor cantidad que la teórica, en cuyo caso muchos de los así formados átomos de hidrógeno de urea reaccionan probablemente con los restantes radicales de isocianato para producir reticulación, en que algunos de los nitrógenos de la poliurea son terciarios y forman un enlace de tipo biuret. Aunque es posible usar tan sólo el 50 % de la cantidad estequiométrica teórica de los componentes de curado, se prefiere emplear al menos el 80% de las cantidades estequiométricas, también puede tolerarse un exceso sobre la cantidad teórica.

15 La capa intermedia resinosa se prepara de ordinario calentando primero un "prepolímero" del polialcohol y poliisocianato (o bien éstos mismos componentes) en vacío y durante aproximadamente una o dos horas. Luego se mezcla el prepolímero con el agente de curado en un recipiente adecuado. Luego se calienta más la mezcla en vacío a fin de eliminar cualesquiera gases que haya presentes o que queden ocluidos durante el mezclado. La eliminación de los gases ocluidos durante toda la producción del estratificado es deseable con objeto de evitar burbujas y similares.

25 La preparación de estratificados de capas inter-



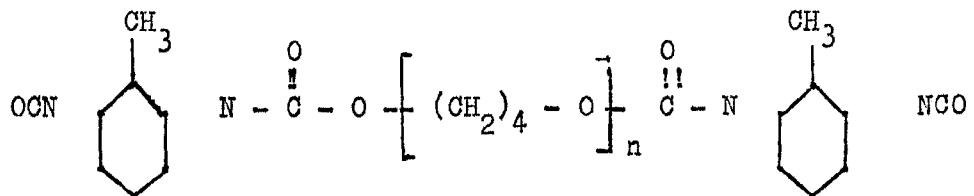
medias coladas puede ser efectuada de muchos modos. Un método relativamente sencillo pero útil consiste en o bien verter mezcla de reacción no curada entre dos placas de vidrio espaciadas planas, o bien en colocar la mezcla sobre ambas placas y comprimir éstas entre sí. El vidrio de seguridad de capas múltiples en que hay unidas entre sí varias capas de vidrio y de poliuretano se produce de un modo similar. En algunos casos se usa solamente una capa de vidrio juntamente con la capa intermedia de poliuretano, estando la otra superficie de capa intermedia expuesta, o cubierta con una capa de plástico o de otro material; tales estratificados pueden ser producidos colando el poliuretano entre una hoja de vidrio y otro miembro (hecho de vidrio o de otro material) que esté recubierto con un agente desprendedor. Usualmente se emplean espaciadores en torno al perímetro para asegurar un grueso uniforme de la capa intermedia. Con objeto de obtener resultados óptimos, se cura el conjunto de vidrio y poliuretano, usualmente calentando a una temperatura comprendida entre unos 93°C y unos 149°C durante al menos media hora.

Para ayudar a introducir el material resinoso - pueden emplearse varios dispositivos mecánicos. Un método particularmente ventajoso consiste en obturar la periferia de dos hojas de vidrio con una cinta sensible a la presión, tal como cinta de poli(tereftalato de etileno) (Mylar), y obligar a la capa intermedia resinosa, con ayuda de presión moderada, a introducirse en el espacio entre las hojas de vidrio. Se emplean generalmente presiones máximas comprendidas entre unos 0,7 Kg/cm² manométricos o menos y unos 7 Kg/cm² manométricos. El material resinoso se impulsa con-



venientemente a través de una válvula de cierre automático que es mantenida en posición con la cinta mientras se descarga el aire ocluido a través de una abertura en la costura encintada de la parte superior. La cinta puede dejarse o no dejarse puesta durante el curado y después de éste.

En los Ejemplos que siguen, la designación Adiprene L-167 define un prepolímero de poliisocianato de diisocianato de tolueno y poli (oxipolimetileno) glicol; teniendo dicho prepolímero un peso equivalente de aproximadamente 661 y la siguiente fórmula estructural.



donde n vale aproximadamente 13.

La designación Adripene L-315 tal como se usa en esta solicitud de patente define un prepolímero de la anterior estructura en que n vale aproximadamente 7. Su peso equivalente es de aproximadamente 455.

FORMULA DE POLIURETANO A

Una fórmula de poliuretano típica útil en la preparación de capas intermedias para estratificados de vidrio y de seguridad tiene la siguiente composición:

Ingrediente	Peso equivalente.	Equivalen tes.	Relaciones de peso.
Adiprene L-167	661	0,1200	79,37
Diisocianato de tolueno (TDI)	87	0,2371	20,63
*Tinuvin P	---	----	0,10



1,4 - Butanodiol	45	0,3061	13,77
Trimetilolpropano	44,7	0,0510	2,28

5 * Tinuvin P es la marca registrada de una familia de productos absorbentes de la luz ultravioleta basados en benzotriazoles hidroxifenil sustituidos.

Fórmula de Poliuretano B

Otro material de capa intermedia de poliuretano para estratificado de vidrio de seguridad se prepara de acuerdo con la siguiente fórmula:

10	Ingrediente	Peso equivte.	Equivtes.	Relaciones de pesos
	Adiprene L-315	455	0,168	75,0
	Adiprene L-167	661	0,037	25,0
	1,4 - Butanodiol	45	0,183	8,2
15	Trimetilolpropano	44,7	0,022	1,0
	Tinuvin P	--	---	0,1

Fórmula de Poliuretano C.

	Adiprene L-167	661	0,0445	30,00
20	Adiprene L-315	455	0,1538	70,00
	1,4 - Ciclohexano dimetanol	72	0,1698	12,22
	Trimetilolpropano	44,7	0,0285	1,27

25 En los ejemplos que siguen, los estratificados fueron preparados por reacción in situ de la resina de poliuretano en una célula de paredes formadas por los miembros a ser estratificados. El invento, sin embargo, no queda limitado a estratificados formados exclusivamente por este procedimiento. La resina de poliuretano puede

30



ser una resina termoplástica, que es hecha reaccionar totalmente antes de la estratificación; o bien puede ser - hecha reaccionar sólo parcialmente, es decir, una resina en fase - B - antes de la estratificación.

5

EJEMPLO I

En este ejemplo se exponen los resultados del ensayo de una serie de estratificados de vidrio. Muchos de estos estratificados fueron preparados según los principios de este invento; otros estratificados no preparados con el nuevo material de capa intermedia de este invento se incluyen para fines comparativos.

En este ejemplo, los estratificados fueron preparados de fórmula de poliuretano A como la resina base, con pequeñas cantidades de aditivos, como se ilustra en la tabla que sigue:

Los estratificados fueron formados de dos hojas de vidrio de unas dimensiones de 3,17 mm. por 304,8 mm. -- por 304,8 mm. Se formó de esas hojas una célula de colada situando las mismas con sus caras en relación de paralelas aproximadamente a 0,76 mm. de separación entre sí. Se colocaron elementos distanciadores entre las hojas para mantener un espaciamiento mínimo de aproximadamente 0,76 mm. Las hojas fueron luego encintadas alrededor del borde exterior para formar una célula de colar estanca a los líquidos, con una abertura a través de un borde solamente. Las células fueron luego sujetadas para mantener un espaciamiento de aproximadamente 0,76 mm. entre caras de la célula.

La resina de poliuretano se preparó de la siguiente manera:

30

1-7-68



(a) Los componentes de isocianato (Adiprene - L-167 y diisocianato de toluileno), el estabilizador de la luz y el compuesto que contenía hidrógeno ácido fueron mezclados a fondo, luego calentados a aproximadamente 54°C y sometidos a vacío durante unos 15 minutos para eliminar los gases ocluidos.

(b) Los componentes de polialcohol (1,4-butanodiol y trimetilol propano) y cualesquiera aditivos fueron mezclados a fondo y desgasificados de una manera similar a como se hizo con los componentes de isocianato.

(c) La mezcla de isocianato y la mezcla de polialcohol fueron luego mezcladas a unos 43°C (desprendimiento de calor a unos 80°C) durante un período de aproximadamente 4-1/2 minutos.

La resina mezclada fue luego vertida en una célula de colar del tipo anteriormente descrito y curada durante aproximadamente 1-1/2 horas a una temperatura de aproximadamente 141°C.

Los estratificados preparados de esta manera fueron ensayados a 24°C para resistencia a la rotura por la acción de una bola de acero de 2,26 Kg. dejada caer perpendicularmente desde varias distancias sobre la cara del estratificado. El artículo estratificado fue soportado a lo largo de sus bordes durante este ensayo.

También se determinó la adherencia del material de capa intermedia al vidrio. Esta fue determinada situando el artículo estratificado sobre una superficie rígida plana a -17,8°C y golpeando la cara superior del estratificado con un martillo. La calidad adhesiva de la capa intermedia fue luego determinada estimando el área de la



superficie de capa intermedia expuesta. Si el impacto daba por resultado que no había sustancialmente capa intermedia expuesta en la zona de impacto, la adherencia de la capa intermedia al vidrio se valoraba como A+. Si el impacto daba por resultado una exposición sustancial de la capa intermedia, se asignaba a la capa intermedia una valoración C en cuanto a adherencia.

Se prefiere generalmente una valoración de adherencia de A- a B+ para estratificados de vidrio de seguridad para automóviles, aunque pueden ser aceptables valoraciones de adherencia de B- y C+ bajo ciertas condiciones.

La adherencia del vidrio al material de la capa intermedia es deseable para evitar que los fragmentos de vidrio que salen lanzados de un automóvil que sufre una colisión dañen a los ocupantes.

La Tabla que sigue ilustra el efecto sobre las propiedades del estratificado de varios aditivos de fosfato y de fosfito en cantidades pequeñas variables cuando se incorporan en un material de capa intermedia de Fórmula de Poliuretano A especificada en lo que antecede. En la Tabla que sigue, la concentración del compuesto de fósforo presente en la capa intermedia viene dada como partes en peso de compuesto de fósforo por cada 100 partes en peso de Fórmula A de Poliuretano.

El ensayo de caída de bola fue realizado a 24°C. La altura dada en la Tabla representa la altura máxima a la que fue dejada caer la bola sin penetrar en el estratificado.

Las propiedades ópticas de estos estratificados fueron satisfactorias para fines de vidrio de seguridad para



automóviles.

Las capas intermedias basadas en la Fórmula A - de poliuretano sin aditivo alguno tenían una adherencia - A⁺ al vidrio y formaban estratificados con vidrio de 3,17 mm. de grueso que superaban la prueba de caída de bola de 2,27 kg. a 1,2-1,5 m. a -17,8°C; a 3,9-4,5 m. a 24°C; y a 4,2-4,5 m. a 49°C.

TABLA I

<u>Compuesto de Fósforo</u>	<u>Concen- tración</u>	<u>Resultados de Prueba de caí- da de Bola de 2,27 kg. (me- tros)</u>	<u>Valoración de la adherencia.</u>
Ninguno	0,0	3,9 - 4,5	A ⁺
Fosfato Acido estearílico	0,3	7,5	C
Fosfato Acido estearílico	0,2	6,9	C
Fosfato Acido estearílico	0,1	6,9 - 7,2	C
Fosfato acido estearílico	0,05	4,5 - 4,8	A
[#] Zelec UN	0,3	6,9	C
Zelec UN	0,2	7,5	C ⁺
Zelec UN	0,1	<6,0	B ⁺
^{##} Fosfato trifenílico	0,3	4,5	A ⁺
Fosfato ácido octilfenílico	0,1	5,1	A ⁺
Fosfato ácido isooctílico	0,1	5,4 - 5,7	B ⁺
Fosfato ácido isooctílico	0,2	5,3 - 5,6	C ⁺
Fosfato ácido isooctílico	0,3	<6,0	C ⁺
Fosfato ácido metílico	0,1	6,6 - 6,9	B ⁺
Fosfato ácido metílico	0,2	6,6	B ⁺
Fosfato ácido metílico	0,3	--	B ⁺
Fosfato ácido butílico	0,2	<6,0	A ⁺
Fosfato ácido amílico	0,2	5,1	B ⁺



Fosfato ácido laurílico	0,2	6,3 - 6,6	C
Fosfato ácido laurílico	0,1	6,0	C ⁺
Fosfato ácido monoestearílico superior	0,2	>7,2	C
Fosfato ácido oleílico	0,2	<6,6	B ⁺

5

*Fosfato de alcohol graso de marca registrada producto de la E.I. dupont de Nemours and Company que tiene un índice de acidez de aproximadamente 283, un peso equivalente de unos 200, y el siguiente análisis elemental: hidrógeno - 10,86; carbono - 57,22; fósforo -- - 9,89; oxígeno - 22,03. Todas estas cifras representan partes en peso de elemento presente.

10

15

**El fosfato trifenílico no tiene hidrógeno ácido presente, es decir, su índice de acidez es cero, pero se ensayó con fines comparativos.

EJEMPLO II

20

Se prepararon estratificados de la manera indicada en el Ejemplo I de hojas de vidrio de 304,8 mm por 304,8 mm y de 3,17 mm de grueso, y capas intermedias basadas en la Fórmula B de Poliuretano que contiene 0,1 partes en peso de fosfato ácido metílico por cada 100 partes de componentes de isocianato presentes. La capa intermedia era de aproximadamente 0,76 mm de grueso.

25

Se prepararon cinco de esos estratificados. La Tabla que sigue ilustra los resultados de esos estratificados al ser sometidos los mismos a la prueba de caída de bola.



Estratificado	Grueso de la capa intermedia	Temperatura del Estratificado	Caída de Bola de 2,27 kg (metros)	Resultado
A	0,79	25,6°C	6,0	* falló
B	0,76	25,6°C	5,1	cumplió
C	0,76	25,6°C	5,1	cumplió
5 D	0,71	-17,8°C	2,1	* falló
E	0,74	49°C	3,9	* falló

*Al decir que falló quiere decirse que el estratificado no retuvo la bola.

10 La adherencia de esos estratificados al vidrio estaba comprendida en el margen de B⁺ a A.

La capa intermedia tenía excelentes propiedades ópticas.

15 Se pueden obtener resultados similares cuando en la anterior fórmula se sustituye el fosfato ácido metílico por el fosfito ácido metílico.

EJEMPLO III

20 Se prepararon estratificados de la manera indicada en el Ejemplo I, a partir de un ácido fosfórico que contenía material de capa intermedia basado en la Fórmula A de Poliuretano. El ácido fosfórico estaba presente en la capa intermedia en la relación de 0,2 partes por cada 100 partes de componentes de isocianato presentes.

25 La tabla que sigue ilustra la eficacia de ese material de capa intermedia para estratificados de vidrio de seguridad.

6 JUL

TABLA III

	Estratificado día.	Grueso de la Capa intermedia del Estratificado.	Temperatura del Estratificado.	Caída de Bola de 2,27 kg -- (metros)	Resultado
5	A	0,84	25,6°C	6,0	cumplió
	B	0,84	25,6°C	6,6	cumplió
	C	0,81	25,6°C	6,9	cumplió
	D	0,74	49°C	4,2	cumplió

La prueba de aplastamiento a -17,8°C indicó una adherencia A entre la capa intermedia y el vidrio.

10 La capa intermedia tenía un color amarillo claro y estaba enturbiada. Por consiguiente no sería tan útil como la capa intermedia descrita en los Ejemplos I y II - para los estratificados en que se requieran excelentes - cualidades ópticas.

15

EJEMPLO IV

20

Se efectuó una comparación de los valores de - resistencia a la tracción y del alargamiento entre capas - intermedias formadas de Fórmula A de Poliuretano y de una resina basada en la Fórmula A que contenía 0,1 partes de fosfato ácido metílico por cada 100 partes de componentes de isocianato presentes. Las resinas se designan como resina A y Resina A (MP) para indicar la presencia en esta última resina de fosfato ácido metílico:

25

Se ensayaron la resistencia a la tracción y el alargamiento en una máquina Instron a varias temperaturas con un espaciamiento de 50,8 mm entre las mordazas de la máquina.

1-7-68

Resina A

Resina A (IMP)



Temperatura	Alargamiento (valor promedio)	Resistencia a la Tracción (Valor promedio)	Alargamiento (Valor promedio)	Resistencia a la tracción (Valor promedio)
21,1°C	380%	618 Kg/cm ²	400%	648 Kg/cm ²
93°C	250%	87 Kg/cm ²	235%	69 Kg/cm ²
149°C	80%	30,5 Kg/cm ²	90%	30,7 Kg/cm ²

Los anteriores valores fueron los promedios de 4 ó más muestras.

EJEMPLO V

10 Adicción de Un Fosfato que no contiene átomo de Hidrógeno Acido.

15 Con fines comparativos se prepararon estratificados de la manera descrita en el Ejemplo I de un material de capa intermedia basado en la Fórmula A de Poliuretano conteniendo fosfato trimetílico a una concentración de - 0,2 partes por cada 100 partes de componentes de isocianato presentes.

20 Estos estratificados de vidrio fallaban en la prueba de caída de bola a alturas de 3,6 m. y superiores. La adherencia, determinada por la prueba de aplastamiento a - 17,8°C fue de A⁺.

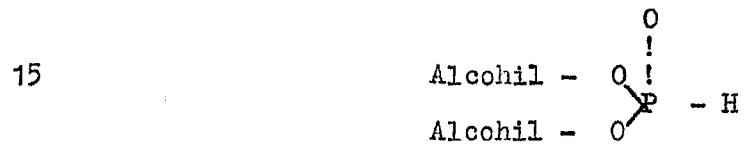
25 Se añadió fosfito trifenílico a Resina B de Poliuretano en la proporción de 5 partes por cada 100 partes de isocianato. Un estratificado de vidrio con una capa intermedia de ese material falló en la prueba de caída de bola a 3,9 m.

30 Otros materiales ensayados, pero que se comprobó que eran ineficaces para los fines de este invento fueron los siguientes: estearato butílico, oleato butílico,



ácido esteárico, ácido oléico, ácido 2-etilhexoico, estea-
 rato sódico, estearato de zinc, y estearato de aluminio.
 Algunos de esos materiales eran incompatibles con la resi-
 na, por ejemplo, los estearatos de zinc y de aluminio, -
 5 mientras que la mayor partes de los demás producian esca-
 so efecto en la adherencia entre la resina y el vidrio.

También se ensayaron el fosfito dimetilico y -
 el fosfito dilaurílico en la Fórmula A de Poliuretano, -
 para uso como material de capa intermedia. De la adición
 10 de esos fosfitos no se obtuvo ventaja alguna. Esto concuer-
 da con la explicación antes propuesta del invento, si la
 estructura de esos compuestos se considera que es



en que no hay presente hidrógeno ácido alguno.

En los anteriores ejemplos se ha descrito una
 forma preferida de formular las nuevas resinas de poliure-
 20 tano de este invento. Se prefiere en general, por ejemplo,
 añadir el material que contiene hidrógeno ácido a los com-
 ponentes de isocianato antes de mezclar con los componen-
 tes de polialcohol. No obstante, tal material podría ser
 25 añadido a los componentes de polialcohol, o bien durante
 la mezcla de los componentes de isocianato con los compo-
 nentes de polialcohol.

Aunque se han expuesto en lo que antecede ejem-
 plos específicos de este invento, no se pretende con ello
 limitar el invento exclusivamente a los mismos, sino que
 queden incluidos en el invento todas las variaciones y las
 30 modificaciones comprendidas dentro del alcance de las rei-



vindicaciones de la Nota adjunta.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 14 de Junio de 1.967, bajo el número 645.881, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

- N O T A -

15

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

20

1.- Un procedimiento para formar una resina de poliuretano que tiene nuevas propiedades superficiales, derivada de un poliisocianato orgánico y un polialcohol orgánico, que comprende incorporar en dicha resina o en el componente de isocianato o componente de polialcohol, aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 3,0 por ciento en peso de dicha resina de un compuesto que contiene protones seleccionado de la clase de los compuestos de antimonio, arsénico y fósforo.

25

30

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual se incorpora el compuesto que contiene pro



tones en aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,0 -
por ciento en peso de una resina de poliuretano.

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación -
2, en el cual el compuesto que contiene protones es un -
compuesto de fósforo.

4.- Un procedimiento según la reivindicación -
3, en el cual el compuesto de fósforo es un éster orgáni-
co que contiene hidrógeno ácido de un compuesto de fósfo-
ro.

10 5.- Un procedimiento para formar estratifica--
dos de vidrio de seguridad que consisten en una plurali-
dad de hojas de vidrio que tienen dispuestas entre hojas
adyacentes un material de capa intermedia adherente que -
une dichas hojas de vidrio entre sí, que comprende depo-
15 sitar entre dichas hojas adyacentes de vidrio una resina
de poliuretano curada o no curada derivada de un poliiso-
cianato orgánico y un polialcohol orgánico y que contiene
de aproximadamente 0,01 a 3,0 por ciento en peso de un
compuesto de fósforo que contiene protones.

20 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5,
en el cual el compuesto de fósforo que contiene protones
se deposita en aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente
1,0 por ciento de la resina de poliuretano.

25 7.- Un procedimiento según la reivindicación 6,
en el cual el compuesto de fósforo es un éster orgánico -
que contiene hidrógeno ácido de un ácido de fósforo que -
tiene un peso molecular de menos de aproximadamente 1000
por hidrógeno ácido presente en el éster.

30 8.- Un procedimiento según la reivindicación 6,
en el cual el compuesto de fósforo es un éster orgánico -



que contiene hidrógeno ácido de un ácido de fósforo, teniendo dicho éster un índice de acidez superior a aproximadamente 50.

5 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el éster orgánico que contiene hidrógeno ácido es un alcohol éster de un ácido de fósforo.

10 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el cual el alcohol éster que contiene hidrógeno ácido es un alcohol fosfato.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el cual el alcohol éster que contiene hidrógeno ácido es un alcohol fosfito.

15 12.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el alcohol éster es fosfato ácido estearílico.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el alcohol éster es fosfato ácido octilfenílico.

20 14.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el alcohol éster es fosfato ácido isooc-tílico.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el alcohol éster es fosfato ácido metílico.

25 16.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el cual el alcohol éster es fosfato ácido butílico.

17.- Un procedimiento para formar una resina de poliuretano.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que --

354770



antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de treinta y nueve -
hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

14 AGO. 1963

Madrid,

P.A.

2-8-68/RTA.--