

20 OCT.



384725

384725

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>e03</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Residencia: WILMINGTON, Delaware, U.S.A.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN VIDRIO DE SEGURIDAD".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense 21.543 del 20 de Marzo de 1.970.



20

1.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un vidrio de seguridad en el que dos capas de vidrio llevan una intercapa dispuesta entre ellas de elastómero de poliuretano de (a) politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular medio numeral de 800 a 2000 aproximadamente, (b) 1,4-butanodiol y (c) di-isocianato de 2,4-tolileno o mezclas de los mismos conteniendo hasta alrededor del 35 % en peso de di-isocianato de 2,6-tolileno, siendo las cantidades de sustancias reaccionantes alrededor de 2 a 3,5 moles de butanodiol por mol de dicho glicol y cantidades aproximadamente equivalentes de dicho di-isocianato.

5

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un vidrio de seguridad mejorado mediante el uso de una intercapa de un elastómero de poliuretano.

15

20

25

Algunas estructuras laminadas de vidrios de seguridad, especialmente el tipo de 5 capas, están destinadas al soporte estructural como elementos portadores de la carga en uso. Por ejemplo, Saunders describe en la patente estadounidense nº 3.388.032 un vidrio de seguridad de una hoja de policarbonato emparedada entre hojas de poliuretano que a su vez están emparedadas entre hojas de vidrio. Aunque este vidrio de seguridad tiene su aplicación particular, es decir como elemento portador de la carga, su diseño es



1 excesivo y su uso es antieconómico en las aplicaciones
en las que no se necesita como elemento portador de la
carga. Por lo tanto, es conveniente recurrir a un vidrio
de seguridad de tres capas que incorpore solamente una
5 intercapa única barata.

 Es sabido que ciertas materias plásticas pueden
ser utilizadas como intercapa única en vidrios de seguri-
dad. Algunas materias conocidas son el policarbonato y el
polivinilbutiral. Se ha encontrado que el policarbonato es
10 deficiente como intercapa de vidrio de seguridad porque tie-
ne una resistencia de unión insuficiente entre el policar-
bonato y el vidrio y también porque el policarbonato y el
vidrio tienen coeficientes de expansión térmica diferentes
que hacen que el vidrio de seguridad se agriete y desmenuce
15 al enfriarse desde las temperaturas necesarias para laminar
el vidrio de seguridad. El polivinilbutiral plastificado,
por otra parte, proporciona una adhesión suficiente y pre-
senta una elasticidad suficiente para compensar las diferen-
cias de expansión térmica. Sin embargo, el vidrio de seguri-
20 dad preparado con una intercapa de polivinilbutiral tiene
una gama de temperaturas de uso más estrecha de lo neces-
ario, en la que la resistencia a la penetración es óptima.

 Por lo tanto, existe la necesidad de una intercapa
de vidrio de seguridad económica, con buenas propiedades ad-
25 hesivas, buenas propiedades de transmisión de la luz y bue



1 na resistencia a la penetración sobre una gama más amplia
de temperaturas de uso que pueda ser formada fácilmente
en hojas para ser utilizada directamente en el procedi-
miento convencional para la manufactura de vidrio de se-
5 guridad.

Es sabido que los poliuretanos en general han si-
do empleados en los laminados de vidrio. La técnica ante-
rior en el campo de los poliuretanos especialmente relati-
va a esta aplicación está descrita en Hill, patente estado-
10 unidense nº 2.929.800; Schollenberger, patente estadouni-
dense nº 2.899.411 y Ammons et al., patente canadiense
nº 673.678.

Hill describe extensamente un poliuretano prepara-
do a partir de (a) un polialquilen-éter-glicol con un peso
15 molecular de 750 como mínimo (b) un exceso molar de un di-
isocianato orgánico y (c) un agente prolongador de cadena.
Esta composición no se sugiere para uso en vidrios de se-
guridad y no se prescriben las cantidades críticas para
que la composición sea útil en dichos vidrios de segu-
20 ridad.

Schollenberger se refiere a la preparación de po-
liuretanos mezclando (a) 1 mol de un poli(óxido de meti-
leno) con un peso molecular de 800 a 4000 con (b) 0,5 a
9 moles de un glicol alifático saturado que comprende
25 1,4-butanodiol y (c) 1,5 a 10 moles de un di-isocianato


20 OCT. 1970

1 de difenilo. Schollenberger indica resultados bastante
negativos cuando el di-isocianato de difenilmetano es
sustituído por di-isocianato de tolileno.

5 Ammons et. al. describen un poliuretano prepara-
do a partir de un prepolímero de politetrametilen-éter-
glicol/di-isocianato con un sistema de curado que com-
prende un diol y un poliol como trimetilolpropano. En
uso convencional como intercapa de vidrio de seguridad,
10 el polímero se configura en forma de hoja y se lamina al
vidrio prensando la hoja de polímero entre las capas de
vidrio, bajo la acción del calor. Las propiedades termo-
plásticas de la intercapa le permiten fluir, adherirse
al vidrio y recuperar sus propiedades al enfriar. El uso
de trimetilolpropano en el poliuretano de Ammons et al.
15 le hace perder sus características termoplásticas hacien-
do que el poliuretano no sea utilizable en forma de hojas
para la preparación convencional del vidrio de seguridad.

La incapacidad de utilizar di-isocianatos como el
di-isocianato de tolileno o la necesidad de un poliol como
20 trimetilolpropano implica inconvenientes técnicos y econó-
micos. A pesar de la magnitud de la técnica anterior en
este campo particular de los poliuretanos, no existe ningun-
na sugestión en cuanto a cómo pueden eliminarse estos incon-
venientes técnicos y económicos obteniendo al mismo tiempo
25 propiedades que hagan que el poliuretano sea conveniente



OCT. 1970

1 para uso como intercapa en los vidrios de seguridad.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un vidrio de seguridad en el que dos capas de vidrio llevan dispuesta entre ellas una intercapa de un
10 elástomero de poliuretano constituido esencialmente por (a) politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular medio numeral de 800 a 2000 aproximadamente, (b) 1,4-butanol y (c) di-isocianato de 2,4-tolileno o mezclas del mismo conteniendo hasta alrededor del 35 % en peso de di-isocianato de 2,6-tolileno; siendo las cantidades de sustancias reaccionantes alrededor de 2 a 3,5 moles de butanol por mol de dicho glicol y cantidades aproximadamente equivalentes de dicho di-isocianato.

15 DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

Uno de los ingredientes en el elastómero de poliuretano es el politetrametilen-éter-glicol (en adelante denominado PTMEG). Este glicol es muy conocido por los expertos en la técnica y está descrito más especialmente en la patente estadounidense nº 2.929.800 de Hill y en la patente estadounidense 2.492.955, de Ballard. Para los fines de esta invención, el peso molecular medio numeral puede estar comprendido aproximadamente entre 800 y 2000; sin embargo, son especialmente preferidos los pesos moleculares comprendidos entre 800 y 1300 aproximadamente.

20
25



1970

1 Aunque el polipropileno-éter-glicol es ampliamente utiliza-
do en los elastómeros de poliuretano, se ha encontrado
que el uso del mismo en esta invención ejerce un efecto
adverso sobre las propiedades a baja temperatura cuando
5 el poliuretano es empleado para intercapas en los vidrios
de seguridad de los parabrisas.

Este elastómero de poliuretano requiere alrededor
de 2 a 3,5 moles de 1,4-butanodiol por mol de PTMEG; sin
embargo, se prefiere utilizar 2,5 moles como mínimo, pe-
10 ro menos de unos 3 moles, de butanodiol por mol de PTMEG.

El di-isocianato es di-isocianato de 2,4-tolileno
o mezclas del mismo con di-isocianato de 2,6-tolileno, en
las que la mezcla contiene hasta alrededor del 35 % en pe-
so del isómero 2,6. El di-isocianato de tolileno estará
15 presente en cantidades aproximadamente equivalentes a los
moles totales de butanodiol y PTMEG. La cantidad exacta
de di-isocianato de tolileno utilizada depende de la vis-
cosidad o del peso molecular deseados para el producto.
Para aplicaciones para suelas de calzado y parabrisas, se
20 prefiere alrededor del 98 % de la cantidad teórica de di-
isocianato de tolileno, ya que no es aconsejable un produc-
to de peso molecular muy alto.

Es importante que el PTMEG y el 1,4-butanodiol reac-
cionen simultáneamente con el di-isocianato. Se ha encon-
25 trado que los prepolímeros en los que la totalidad del



1970

1 PTMEG ha reaccionado con el di-isocianato, agregándose
posteriormente el diol, presentan viscosidades y puntos
de fusión inconvenientemente elevados y son insuficiente-
mente solubles en los disolventes. Estas propiedades hacen
5 que dicho poliuretano no sea adecuado para uso en la lami-
nación de intercapas de vidrios de seguridad debido a las
altas temperaturas de moldeo requeridas y no sea adecua-
do para uso en adhesivos debido a que no pueden preparar-
se soluciones adecuadamente concentradas.

10 El poliuretano de esta invención puede ser prepa-
rado mediante técnicas de prepolímero siempre que el PTMEG
y el butanodiol se encuentren ambos presentes en la forma-
ción del prepolímero. En la preparación de un prepolímero
de acuerdo con esta invención, es conveniente que la rela-
15 ción molar de diol a PTMEG oscile aproximadamente entre
2:1 y 3:1 y la relación molar entre di-isocianato y la su-
ma de los moles de PTMEG y diol oscile aproximadamente en-
tre 2:1 y 2,33:1 durante la formación de prepolímero, siendo
el resto de la receta agregado posteriormente.

20 También es bastante adecuado preparar los poliure-
tanos de esta invención mediante una técnica en una sola
etapa, en la que todos los ingredientes se agregan simul-
táneamente. Los detalles de este procedimiento se observarán
en los ejemplos dados más adelante.

25 El poliuretano de esta invención puede ser prepara-



1 do en un disolvente, por ejemplo metil-etil-cetona. Es ha-
bitual agregar los tres ingredientes al disolvente, junto
con un catalizador como dilaurato de dibutilestano y rea-
lizar la polimerización hasta que el peso molecular del
5 polímero es tal que las 35 partes en peso del elastómero
en 65 partes de metil-etil-cetona y una parte de metanol
presenta una viscosidad Brookfield comprendida entre
10.000 y 100.000 cps aproximadamente, a 25°C. También es
habitual cuando se polimeriza en un disolvente, detener
10 la reacción a la viscosidad deseada mediante la adición de
un alcohol primario monohídrico de hasta unos 3 átomos de
carbono, es decir, etanol, metanol o n-propanol.

Otros catalizadores adecuados para esta reacción
son naftenato de plomo, naftenato de cobalto y mezclas de
15 dilaurato de dibutilestano y trietilendiamina. Cuando la
reacción se efectúa en un disolvente, el uso de un catali-
zador es altamente conveniente ya que la dilución reduce
la velocidad de reacción y la polaridad del disolvente
suele solvatar los glicoles y hacerlos menos reactivos.
20 Los disolventes adecuados son los inertes frente a los iso-
cianatos que también son capaces de disolver entre el 20
y el 40 % en peso aproximadamente de sólidos de elastóme-
ro de poliuretano, v.g. metil-etil-cetona, acetona, tetra-
hidrofurano y acetato de etilo. Cuando el poliuretano se
25 prepara por el proceso en disolvente, puede ser utilizado



OCT. 1970

1 como tal para un adhesivo en solución o bien el disolven-
te puede ser evaporado para dar un poliuretano sólido.

5 Se ha encontrado que el elastómero de poliuretano
de esta invención es muy adecuado para la producción de
un vidrio de seguridad en el que se lamina una hoja del
poliuretano, por ejemplo de un espesor de alrededor de
0,038-0,13 cm, entre dos piezas de vidrio. Como la prepa-
ración de los elastómeros de la invención puede ser efec-
tuada con los di-isocianatos de toluileno relativamente
10 baratos, sin necesidad de componentes adicionales costo-
sos, su utilidad aumenta considerablemente.

15 La invención será descrita ahora en relación con
los ejemplos de realizaciones específicas de la misma, en
los que las partes y porcentajes se dan en peso salvo in-
dicación en contrario.

EJEMPLO 1

20 A una mezcla de (a) 3450 g de politetrametilen-
éter-glicol con un peso molecular medio numeral de 986
(3,5 moles) y (b) 788 g de 1,4-butanodiol anhidro (8,75 mo-
les) contenidos en un matraz de 12 litros, se agregan
2136 g de una mezcla de isómeros (80 % de 2,4 y 20 % de
2,6) de di-isocianato de toluileno (12,25 moles). La adi-
ción de di-isocianato se realiza lo más rápidamente posi-
ble y el contenido del matraz se agita y desgasifica duran-
25 te unos dos a tres minutos reduciendo la presión con una



1
5
10
15
20
25

bomba de vacío. La temperatura de la mezcla asciende des-
de la temperatura ambiente hasta unos 120°C durante la
desgasificación, debido al calor desprendido por la reac-
ción. Después el contenido del matraz se vierte en un mol-
de de aluminio lubricado y previamente calentado, de
61 cm x 91,4 cm x 20,6 cm, formando un polímero de po-
liuretano que se mantiene a 100°C durante 16 horas. Des-
pués de enfriar a la temperatura ambiente, el polímero
de poliuretano se saca del molde.

El polímero de poliuretano preparado en este ejem-
plo tiene típicamente una viscosidad inherente de 0,7 a
1,2 aproximadamente en tetrahidrofurano y una solución
que contiene 18,4 % en peso de polímero en tetrahidrofu-
rano presenta típicamente una viscosidad Brookfield de
300 a 3000 cps aproximadamente, a la temperatura ambiente.

EJEMPLO 2

Se forman unas películas de aproximadamente 30,5
x 30,5 x 0,066 cm de un elastómero preparado como en el
Ejemplo 1, mediante moldeo por compresión. El peso requie-
rido de resina se introduce en un molde constituido por
unas planchas recubiertas de "Teflon" (marca registrada)
y una caja de 30,5 cm x 30,5 cm, calentando el molde du-
rante 10 minutos a 165°C, con una presión justamente su-
ficiente para mantener el contacto entre la resina y las
planchas, elevando la presión a una fuerza total de 18.



1970

1 toneladas métricas sobre las mismas durante 3 minutos
para llenar el molde uniformemente y después enfriando
mediante circulación de agua corriente a través de las
planchas de la prensa hasta que la temperatura es de
5 30°C. Las películas son acondicionadas sometiéndolas a
una atmósfera de 23 % de humedad relativa y después son
laminadas entre placas de 30,5 cm x 30,5 cm de vidrio
de 0,32 cm, colocando el conjunto entre unas almohadillas
de papel secante en una prensa calentada a vapor a 175°C,
10 manteniendo una presión alrededor de 2,5 kg/cm² (pistón
de 8,9 cm) durante 6 minutos, aumentando la presión hasta
140 kg/cm² durante 4 minutos y después enfriando bajo pre-
sión. Los laminados son tratados en autoclave durante 9 mi-
nutos a 135°C y 15,8 kg/cm², en un autoclave de aceite.

15 Los laminados producidos son transparentes y tie-
nen un color excelente. Los laminados son acondicionados
a -18°C, 23°C y 49°C y se determina la resistencia a la
penetración y la integridad dejando caer una bola de ace-
ro de 2,27 kg desde diversas alturas sobre los laminados
20 apoyados en un bastidor horizontal (American Standards
Association Test Z-26). A -18°C, típicamente la bola no
penetra (es decir es detenida y soportada por el laminado
fracturado) a 5,5 m, 5,8 m, 6,1 m o 6,4 m, pero penetra a
6,7 m. A 23°C, la bola no penetra a 4,3 m, 4,9 m o 5,5 m,
25 pero sí penetra a 6,1 m. A 49°C, la bola no penetra a



CT. 1970

1 1,5 m o 1,8 m pero sí penetra a 2,1 m. En los ensayos de
impacto, muy poco o nada de vidrio se desprende de la
intercapa. El comportamiento frente al impacto se consi-
dera que es mejor con respecto al comportamiento de una
5 intercapa de polivinilbutiral plastificado normal.

EJEMPLO 3

Un elastómero de poliuretano como el preparado en
el Ejemplo 1 se corta en láminas de 30,5 cm x 30,5 cm x
0,076 cm a partir de bloques colados. Estas láminas son
10 acondicionadas sometiénolas a una atmósfera del 23 % de
humedad relativa y son laminadas colocando el conjunto
de intercapa-vidrio durante 1 minuto en una estufa a
200°C, pasando el emparedado entre rodillos, calentando
en la estufa durante 3 minutos, pasando entre rodillos,
15 calentando de nuevo durante 3 minutos y pasando entre ro-
dillos y después tratando en autoclave esta "muestra pre-
viamente prensada" durante 9 minutos a 135°C y 15,8 kg/cm²
en un autoclave de aceite. Los laminados presentan un co-
lor y una transparencia buenos. Cuando se ensayan de acuer-
do con el ensayo descrito en el Ejemplo 2 a -18°C, los la-
20 minados no son penetrados a 8,5 m (la mayor altura alcan-
zada); a 23°C, la muestras soportan la bola a 6,1 m, pero
no la soportan a 6,4 m; y a 49°C, las muestras soportan
la bola a 1,8 m pero son penetradas a 2,1 m. La adhesión
25 del vidrio en el ensayo de impacto es excelente.



1970

1

EJEMPLO 4

5

10

15

20

25

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se preparan cuatro polímeros en los que las cantidades molares de 1,4-butanodiol (BDO) por mol de politetrametilén-éter-glicol (PTMEG) son de 2,0, 2,5, 3,0 y 3,5, respectivamente. Estos polímeros son ensayados de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2 en el que los polímeros se configuran en hojas, se laminan entre dos piezas de vidrio y se ensayan simulando su empleo como vidrio de seguridad del parabrisas en el que la estructura laminada se ensaya para determinar su resistencia a la penetración dejando caer una bola de acero de 2,27 kg (que simula una cabeza humana) a diversas temperaturas (que imitan los cambios en la temperatura atmosférica) desde diversas alturas crecientes hasta que se produce una penetración total. Los datos de laboratorio obtenidos mediante ensayo se encuentran en la Tabla I. También están tabuladas las alturas de rotura de un polivinilbutiral plastificado comercial normal, sometido a ensayo con fines comparativos.



TABLA I

Relación molar BDO/PTMEG	Altura de rotura, metros		
	-18°C	23°C	49°C
2,0	3,35	3,35	1,2
2,5	6,4	5,8	2,0
3,0	3,65	7,0	2,9
3,5	2,45	3,65	3,00

Polivinilbutiral plasti-

ficado comercial normal 2,1 4,9 1,8

Los datos obtenidos indican el efecto crítico de la relación molar de 1,4-butanodiol a politetrametilen-éter-glicol. Indican que a una relación BDO/PTMEG de 2, el polímero, aunque todavía es útil, comienza a presentar una marcada disminución en la resistencia a la penetración a temperaturas elevadas y a una relación BDO/PTMEG de 3,5, el polímero comienza a presentar una marcada disminución en la resistencia a la penetración a bajas temperaturas. Las composiciones poliméricas de la presente invención son comparables o mejores que el patrón a todas las temperaturas ensayadas.

EJEMPLO 5

De acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, se preparan tres polímeros en los que la cantidad molar de 1,4-butanodiol (BDO) por mol de politetrametilen-éter-glicol (PTMEG) se mantiene constante en un valor de 2,5



OCT. 1970

1 y se hace variar el peso molecular del PTMEG.

Estos polímeros se ensayan de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2, en el que los polímeros se configuran en hojas, se laminan entre dos piezas de vidrio y se ensayan simulando su utilización como vidrio de seguridad de parabrisas, determinando la resistencia a la penetración de la estructura laminada dejando caer una bola de acero de 2,27 kg (que simula una cabeza humana) a diversas temperaturas (que imitan los cambios en la temperatura atmosférica) desde diversas alturas crecientes hasta que se produce la penetración total. Los datos de laboratorio obtenidos en los ensayos se encuentran en la siguiente Tabla II:

TABLA II

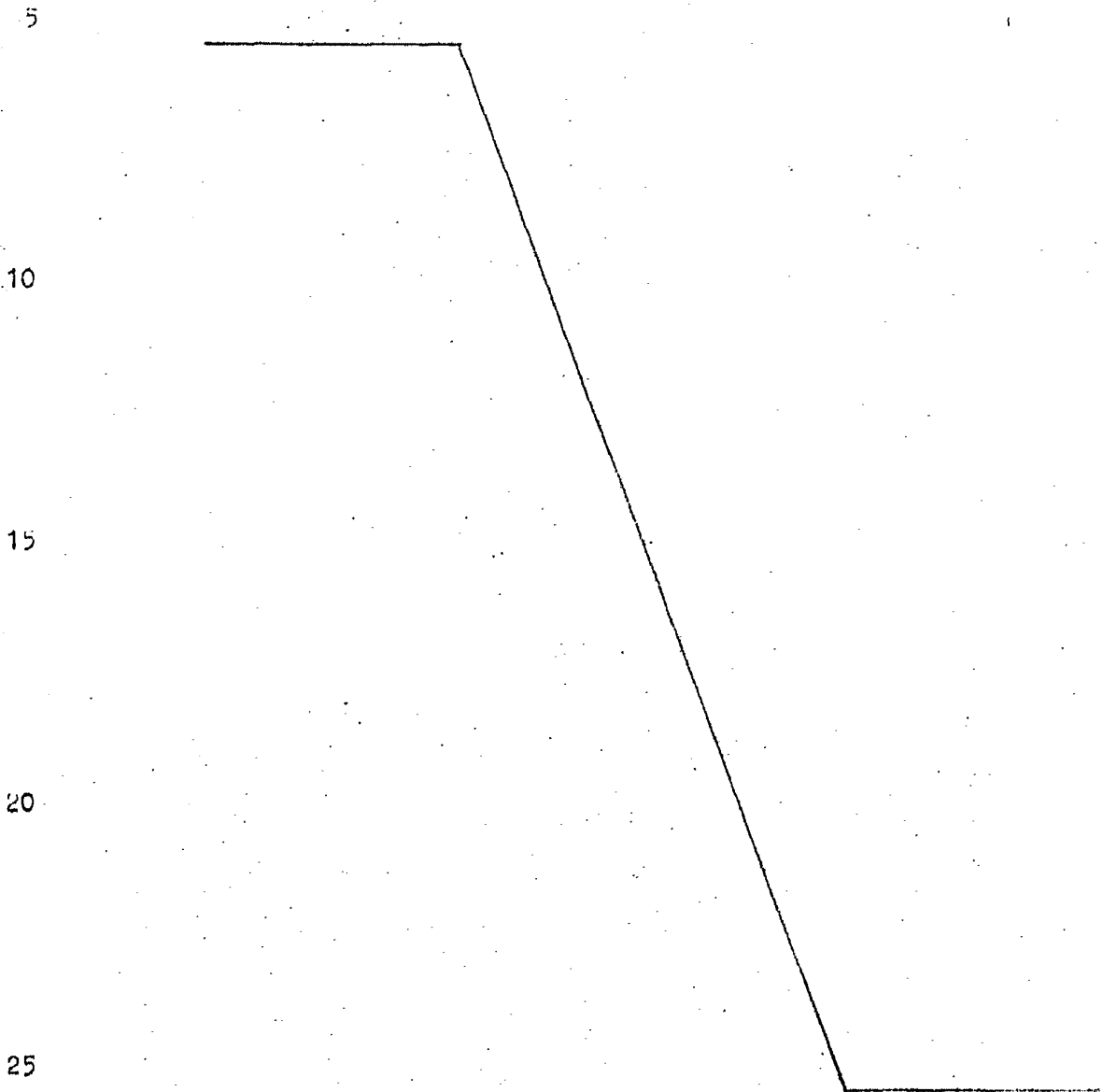
Relación molar BDO/PTMEG	Peso molecular PTMEG	Altura de rotura, metros		
		-18°C	23°C	49°C
2,5	670	2,45	2,75	5,5
	1000	6,4	5,8	2,0
	2050	6,1	1,2	0,3

20 Los datos indican el efecto crítico del peso molecular del PTMEG. Indican que utilizando un PTMEG con un peso molecular de 800, aunque todavía es útil, el polímero comienza a presentar una marcada reducción en la resistencia a la penetración a bajas temperaturas y cuando se utiliza un PTMEG con un peso molecular de 2050, el polímero



1 comienza a presentar una marcada reducción en la resistencia a la penetración a altas temperaturas.

5 En resumen la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:





OCT. 1970

1

REIVINDICACIONES

5

10

1. Un procedimiento de fabricación de un vidrio de seguridad que consiste en interponer entre dos capas de vidrio una intercapa polimérica adhesiva, caracterizada porque dicha intercapa es un elastómero de poliuretano constituido esencialmente por (a) politetrametilen-éter-glicol con un peso molecular medio numeral de 800 a 2000 aproximadamente, (b) 1,4-butanodiol y (c) di-isocianato de 2,4-tolileno o mezclas del mismo conteniendo hasta alrededor del 35 % en peso de di-isocianato de 2,6-tolileno, siendo las cantidades de sustancias reaccionantes alrededor de 2 a 3,5 moles de butanodiol por mol de dicho glicol y cantidades aproximadamente equivalentes de dicho di-isocianato.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de 1,4-butanodiol por mol de glicol es alrededor de 2,5 a 3 moles.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el peso molecular medio numeral del politetrametilen-éter-glicol está comprendido entre 800 y 1300 aproximadamente.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la intercapa de dicho elastómero tiene un espesor comprendido entre 0,038 y 0,127 cm aproximadamente.

384725



1970

1

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN VIDRIO DE SEGURIDAD".

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de diecinueve - páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 Octubre de 1.970

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

384725