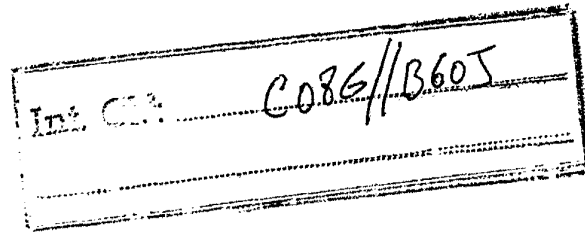


432013



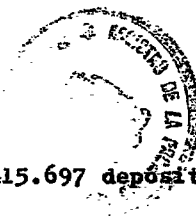
MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE SAINT-GOBAIN INDUSTRIES, DE NACIONALIDAD  
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY/SUR/SEINE (FRANCIA) 62,  
BOULEVARD VICTOR HUGO,

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN REVESTIMIENTO A  
BASE DE POLIURETANO".-



En la solicitud de patente española nº. 415.697 depositada el 8 de junio de 1973, la Solicitante ha descrito el empleo de capas plásticas que resisten a la rayadura, sobre la cara interna de una vidriera de seguridad para automóvil, por ejemplo, y particularmente el empleo de poliuretanos alifáticos débilmente reticulados para formar -  
5 estas capas.

En esta solicitud de patente, estas capas deben poseer las propiedades físicas siguientes :

	- Módulo de elasticidad	aproximadamente	1.000 kg/cm <sup>2</sup> .
10	- Módulo medio de deformación		200 kg/cm <sup>2</sup> .
	- Alargamiento en la rotura		100 %.
	- Esfuerzo de rotura		100 kg/cm <sup>2</sup> .
	- Deformación plástica en el momento del alargamiento hasta la rotura	<	2 %.

15 Estos poliuretanos están constituidos por dos componentes :

- 1º.) un poliéter alifático que tiene grupos hidroxilos libres,
- 2º.) un poliisocianato alifático.

En la solicitud de patente alemana de la firma Farbenfabriken BAYER, OS nº. 2.058504 del 27/11/1970, se ha descrito una forma preferente de realización de los poliuretanos de este tipo, en la cual el primer  
20 componente es un poliglicoléter, resultante de la condensación del óxido de propileno sobre el trimetilolpropano, que contiene entre 10,5 y 12 % de hidroxilos libres y que tiene preferentemente un peso molecular del orden de 450, siendo el segundo componente un biuret del 1,6-Hexametileno-diisocianato, que contiene entre 21 y 22 % de grupos iso-  
25 cianato.

En esta publicación alemana, la relación prescrita para los dos componentes es de 100 partes en peso del primero por 128 partes en peso del segundo, lo que corresponde de hecho a una relación estequiométrica de los grupos reactivos.  
30

La Solicitante ha comprobado que esta proporción provoca inconvenientes si, en el curso de la fabricación de una vidriera de seguridad provista de tal capa, la temperatura necesaria para el pegado, por ejemplo, se hace superior a 90° C. aproximadamente.

5            Esto se produce en el momento del pegado de una vidriera laminar, que comprende como intercalado una hoja de butiral polivinílico, cuya temperatura de unión es de 120 a 140° C. Después de tal tratamiento - térmico, las características físicas de la capa de poliuretano se hacen peores. Esto se traduce en particular por una menor resistencia -  
10 al rayado de la capa.

Esta resistencia al rayado es medida según un método denominado "Ensayo de Resistencia Mar", con un aparato de la Firma Erichsen a HEMER, República Federal Alemana, Typ 413, que lleva una aguja de diamante que puede ser cargada con pesos variables y que se desplaza según  
15 una trayectoria circular en contacto con la superficie a controlar. El peso mínimo que provoca rayaduras persistentes constituye una indicación de la resistencia de esta superficie al rayado-

La resistencia normal al rayado, antes del tratamiento térmico, de una capa de poliuretano tal como la descrita anteriormente, es decir, cuyos constituyentes están en la relación estequiométrica, es de  
20 30 g. aproximadamente.

Después de un tratamiento de 30 minutos a 90° C., esta resistencia puede disminuir hasta 2 g.

Esta disminución es demasiado grande para que tales capas puedan  
25 utilizarse en la superficie interior de un parabrisas. En efecto, resultarían demasiado rígidas y demasiado rayables para poder cumplir - su misión.

La Solicitante ha encontrado que se puede eliminar este inconveniente, modificando la relación de los componentes 1 y 2 en la fabricación de la capa de poliuretano.  
30



Según la invención, esta relación, definida por el número de partes en peso del componente 2, sobre el número de partes en peso - del componente 1, debe estar comprendida entre 0,9 y 1,1; y debe preferentemente ser igual a 1.

5           Mientras que la relación 128/100 propuesta por la solicitud de patente de la Sociedad Farbenfabriken BAYER, mencionada anteriormente, era una relación estequiométrica de los grupos reactivos que permitían una combinación completa de los componentes 1 y 2, es sorprendente que alejándose de esta relación, según la presente invención,  
10           se mejoren de forma notable las características mecánicas del producto.

Este hecho resalta con más claridad al examinar las figuras anejas, en las cuales :

- 15           - la figura 1, representa la variación de la resistencia a la tracción expresada en  $\text{kg/cm}^2$ , medida según la norma DIN 53 455 (en ordenadas), en función de la relación ponderal tal como se ha definido anteriormente de los componentes 1 y 2 (en abcisas),
- 20           - la figura 2, representa la variación del alargamiento en la rotura, en %, en función de la misma relación,
- la figura 3, representa la variación de la resistencia a la rotura (en  $\text{kg/cm}$ ) en función de la misma relación,
- 25           - la figura 4, representa la variación de la resistencia al rayado (expresada en gramos según el "Ensayo de Resistencia Mar", en función de la misma relación.

En estos diferentes diagramas, se han representado en línea - continua los valores que corresponden a una muestra que no ha sido sometida a un tratamiento térmico a temperatura elevada ( $90^\circ \text{C}$ . y superior). Las curvas en trazo discontinuo dan los valores obtenidos des-  
30           pués de un tratamiento a  $90^\circ \text{C}$ . y por encima.



Se debe observar a este respecto que, por encima de un cierto umbral de temperatura, del orden de  $90^{\circ}$  C., los valores obtenidos varían poco en función de la temperatura y que, por consiguiente, la curva en trazo discontinuo es suficiente para dar cuenta del fenómeno, -  
5 cualquiera que sea la temperatura del tratamiento térmico.

Si esta temperatura es superior a  $90^{\circ}$  C., el tiempo después del cual aparece la rigidez comprobada, es simplemente más corto que para  $90^{\circ}$  C., pero los valores finales de las características físicas observadas son sensiblemente los mismos.

10 Se comprueba en la figura 1, que después de un tratamiento térmico por encima de  $90^{\circ}$  C., la resistencia a la rotura aumenta de forma sensible tan pronto como la relación de los componentes es superior a 1,1; mientras que entre los valores característicos de la invención, es decir entre 0,9 y 1,1; el tratamiento térmico no tiene ninguna influencia sobre la resistencia a la rotura.  
15

Para la figura 2, el alargamiento en la rotura está igualmente medido según la norma DIN 53 455.

Esta figura muestra que el valor óptimo de 100% de alargamiento en la rotura, o eventualmente valores superiores, no pueden ser -  
20 obtenidos más que para valores de la relación de los componentes, -  
próximos a 1. El alargamiento en la rotura decrece muy rápidamente si la relación de los componentes aumenta o disminuye con relación a este valor.

25 Para la figura 3, la resistencia a la propagación de una rotura ha sido medida según la norma DIN 53.515.

Las curvas de esta figura tienen, como se podía esperar, el mismo aspecto que las de la figura 1. En este caso particular, la relación estequiométrica de los componentes (que corresponden a una relación ponderal de 1,28) daría valores de resistencia más interesantes, pero esto en detrimento de otras características, según aparece  
30

en las figuras 1, 2 y 4.

La Solicitante ha comprobado sin embargo que los valores de resistencia a la rotura obtenidos para relaciones de los componentes, de 0,9 a 1,1 se mantienen aceptables para la utilización de estas capas como revestimiento de una vidriera de seguridad.

Finalmente, las curvas de la figura 4, muestran de forma muy clara la ventaja obtenida por el procedimiento según la invención.

En efecto, una vez que la relación de los componentes sobrepasa de 1, se ve que la resistencia al rayado puede disminuir mucho por un tratamiento térmico, y en ningún caso la relación estequiométrica - (que corresponde a la relación ponderal 1,28) podría ser considerada como satisfactoria.

El conjunto de los resultados anteriores muestra que, para las vidrieras de seguridad que son o pueden ser sometidas a temperaturas - elevadas, la relación ponderal de los componentes en la capa de poliuretano debe estar comprendida entre 0,9 y 1,1; y de preferencia ser muy próxima a 1.

Se puede pensar que el dominio así definido, es igualmente ventajoso incluso si la capa no está sometida a un tratamiento a temperatura elevada. En efecto, se sabe que un aumento de la temperatura acelera los fenómenos de envejecimiento que se producirían incluso sin tratamiento térmico, pero de forma mucho más lenta.

Las capas preparadas según la invención presentan pues, se comprende fácilmente, una resistencia mucho mejor al envejecimiento.

En el momento de la fabricación de la capa de poliuretano a partir de los componentes 1 y 2, es ventajoso introducir un acelerador, por ejemplo un compuesto orgánico de estaño, que es de preferencia el dilaurato de dibutilestaño.

La cantidad de acelerador desempeña igualmente un papel para la estabilidad de la capa después del tratamiento térmico. Esta canti



dad no debe, según la invención, sobrepasar el 0,1 % y debe situarse preferentemente entre 0,01 y 0,07 % en peso en relación con el componente 1. El valor de 0,05 es el más ventajoso.

5 Se sabe que, conjuntamente con el acelerador, es conveniente introducir en estas composiciones un estabilizante antioxidante, por ejemplo de la clase de los fenoles polialquilados que presentan un impedimento estérico, como en particular el 2.6-Di-tert-butil-p-cresol.

10 El porcentaje de estabilizante está ventajosamente comprendido entre 1 y 5% y preferentemente entre 2 y 2,5% en peso del componente 1.

#### EJEMPLO

15 Para preparar una capa de poliuretano según la invención, se mezclan a una temperatura de 20 a 50° C., 1.000 g. de poliglicoléter que resulta de la condensación del óxido de propileno en el trimetilolpropano de un peso molecular aproximado de 450 y que lleva de 10,5 a 12 % de OH libres, a los cuales se agregan 23 g. de 2.6-Di-tert-butil-p-cresol- como estabilizador, y 0,5 g. de dilaurato de dibutilestano como acelerador, con 1.000 g. de biuret del 1.6-Hexametilenodisocianato que tiene un porcentaje de grupos isocianato de 21 a 22 %.

20 La mezcla es conducida de forma que se evite la formación de burbujas de aire hasta la obtención de una mezcla homogénea.

25 Esta mezcla es a continuación vertida sobre un soporte de vidrio, por ejemplo, sobre el cual se polimeriza para adquirir su estructura definitiva. El tiempo de secado es de 24 horas a 20° C, pero puede ser llevado a 15 minutos calentando a 140° C. Se puede, si se desea levantar la capa de su soporte, revestir previamente la superficie del vidrio con un agente de desmoldeo, tal como por ejemplo el estearato de magnesio.

Esta capa presenta las características físicas siguientes:

30 - resistencia a la rotura: 100 a 110 kg/cm<sup>2</sup>.



- alargamiento en la rotura: 100 a 135 kg/cm<sup>2</sup>.
- resistencia a la propagación de la rotura: 15 kg/cm.
- resistencia al rayado: 25 a 30 g.

5 Una ventaja particular de la invención reside en la viscosidad de las mezclas obtenidas:

Si se utiliza la relación estequiométrica (que corresponde a la relación 128/100), es muy difícil manipular estas mezclas sin disolventes, debido a su enorme viscosidad.

10 La mezcla de los componentes en la relación ponderal de 128/100, posee una viscosidad de 4.600 cPo a 20° C, mientras que cuando estos componentes están en la relación 1/1, la viscosidad disminuye hasta 2.800 cPo, a la misma temperatura.

15 Se puede naturalmente disminuir la viscosidad con el empleo de disolventes, pero resultan de ello otros inconvenientes, como por ejemplo, un mayor tiempo de secado, una instalación de secado más importante, mayor consumo de energía y gastos de recuperación del disolvente.

20 Por otra parte, fuera de estos inconvenientes que conciernen a la manipulación, se puede esperar que estos disolventes no puedan ser totalmente eliminados, lo que conduce a dificultades en el momento de los tratamientos ulteriores a temperatura elevada, el pegado - por ejemplo.

N O T A

25 En resumen, la presente Patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

1a). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano", que lleva como componentes un poliglicoléter que resulta de la condensación del óxido de propileno sobre el trimetilolpropano, que contiene de 10,5 a 12 por ciento de OH libres (com-

30



ponente 1) y un biuret del 1.6-Hexametilenodiisocianato que contiene de 21 a 22 por ciento de grupos isocianato (componente 2), caracterizado porque en este poliuretano, la relación en peso del componente 2 al componente 1, está comprendida entre 0,9 y 1,1.

5 2<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano", según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la relación de los componentes es 1.

3<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano" según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el empleo de un acelerador, en una proporción, con relación al componente 1, inferior a 0,1 por ciento y de preferencia comprendida entre 0,01 y 0,07 por ciento.

10 4<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano" según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el acelerador es un compuesto orgánico de estaño.

15 5<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano" según la reivindicación 4<sup>a</sup>, caracterizado por el empleo como acelerador del dilaurato de dibutilestaño.

20 6<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano" según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el empleo de un estabilizante antioxidante, en una proporción de 1 a 5 por ciento con relación al componente 1.

25 7<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano" según la reivindicación 6<sup>a</sup>, caracterizado por el empleo como estabilizante de un fenolpolialquilado que presenta un impedimento estérico.

8<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano" según la reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizado por el empleo como estabilizante de 2.6-Di-tert-butil-p-cresol.

30 9<sup>a</sup>). "Procedimiento de fabricación de un revestimiento a base de poliuretano"



liuretano" según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por la composición siguiente en peso:

- 1.000 partes de poliglicoléter que resulta de la condensación de óxido de propileno sobre el trimetilolpropano que contiene de 10,5 a 12 por ciento de OH libre,
- 23 partes de 2.6-Di-tert-butyl-p-cresol,
- 0,5 partes de dilaurato de dibutilestaño,
- 1.000 partes de biuret del 1.6-Hexametilenodiisocianato, que lleva de 21 a 22 por ciento de grupos isocianatos.

5

10

10). "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN REVESTIMIENTO A BASE DE POLIURETANO", según queda escrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria que consta de 10 páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 16 NOV. 1974



Fig.1

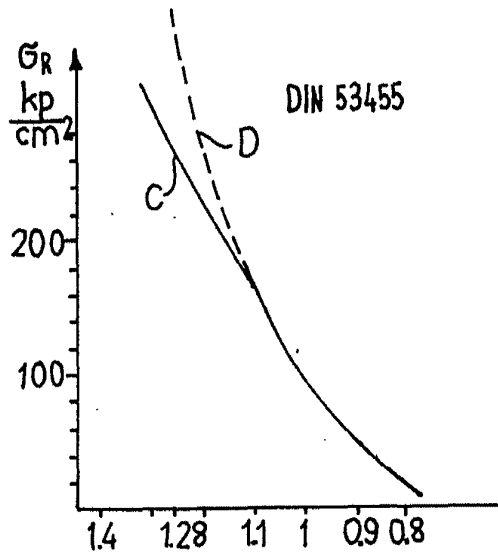


Fig.2

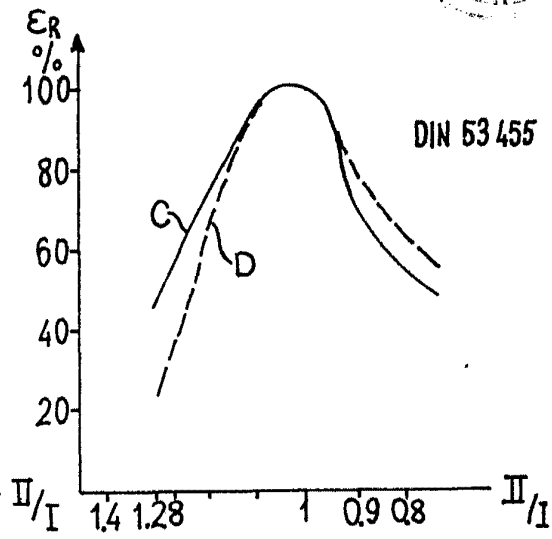


Fig.3

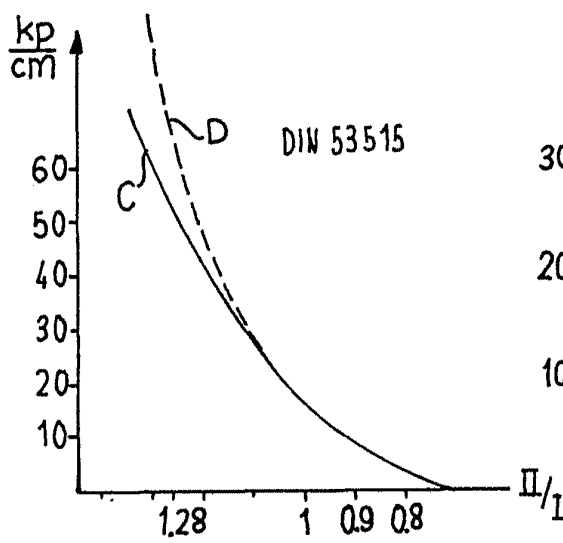
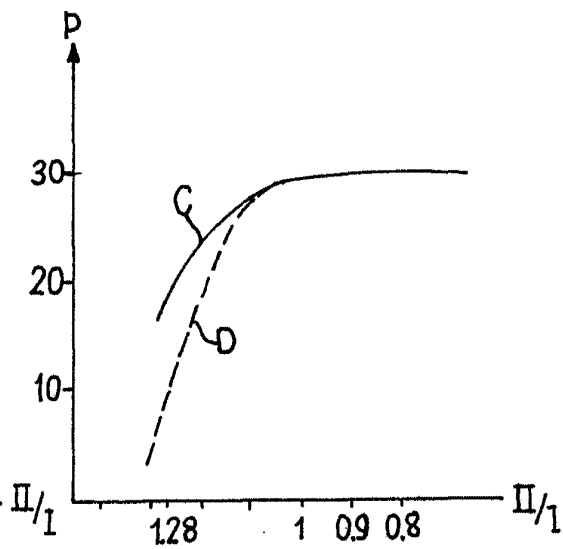


Fig.4



Escala variable

16 NOV. 1974

