

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11 NUMERO	12 A 1
	<b>460343</b>	
	13 FECHA DE PRESENTACION	
	1 Julio 1977	

20 OCT. 1978

**PATENTE DE INVENCION**

14 PRIORIDADES:	15 FECHA	16 PAIS
17 NUMERO		
P 26 29 779.0	2 Julio 1976	ALEMANIA

18 FECHA DE PUBLICIDAD	19 CLASIFICACION INTERNACIONAL	20 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C03C; B32B // B60J	

21 TITULO DE LA INVENCION
MEJORAS EN LOS LAMINADOS PARA VIDRIADOS TRANSPARENTES

22 SOLICITANTE (S)
SAINT-GOBAIN INDUSTRIES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
NEUILLY/SUR/SEINE (Francia) 62 Boulevard Victor Hugo

23 INVENTOR (ES)
M. Heinrich AGETHEN, M. Paul GESENHUES, M. Helmer RAEDISCH, M. Otto JANDELICHT y M. Wolfgang SCHAEFER, los cuales ceden todos sus derechos a la sociedad solicitante.

24 TITULAR (ES)

25 REPRESENTANTE
AGENTE: FCO JAVIER PLAZA

1           Se describe un tegumento que contribuye al mante-  
nimiento de la integridad de la superficie, particular  
mente una plancha para ser utilizada en la preparación  
de laminados, como por ejemplo los parabrisas de los -  
5           coches, en la que una hoja absorbente de la energía,  
por ejemplo una hoja de Poli (vinil butiral) es coloca-  
da en bocadillo entre dos hojas de vidrio, siendo apli-  
cada la plancha de esta invención a una superficie ex-  
puesta de una de las hojas o capas de vidrio, que tie-  
10           ne una capa superficial que comprende un poliuretano -  
termoplástico capaz de adherirse a un sustrato de vi-  
drio o de plástico, y la otra capa de la superficie que  
comprende un poliuretano termoestable que posee propie-  
dades antilacerativas, autocubriente y antidesgastable;  
15           se describe, además, la fabricación y aplicación de di-  
cha plancha en forma de hoja de cara al interior de un  
vehículo, con lo que forma un parabrisas cuya superfi-  
cie expuesta hacia el interior comprende un poliuretano  
termoestable que protege a los ocupantes del vehículo -  
20           contra laceraciones faciales que puedan ser causadas -  
por el impacto sobre el parabrisas que tiene propieda-  
des autocubrientes.

          Esta invención se refiere a los artículos de fabri-  
cación útiles en el ensamblaje de estructuras laminadas  
25           plurales, particularmente laminados para vidriado, es -

1 decir, un vidriado transparente o traslúcido de capas  
múltiples y/o artículos de plástico tales como, por -  
ejemplo, parabrisas, ventanillas laterales de los vehí-  
culos, luces para edificios, gafas de varios tipos, in-  
5 cluyendo las gafas de seguridad y las de sol, visores  
y lentes. Además, esta invención se refiere al método  
para producir los artículos de fabricación de acuerdo  
con esta invención, a la composición con la cual se com-  
ponen dichos artículos y a la producción de laminados  
10 a partir de dichos artículos. Como quiera que la inven-  
ción se incorpora ventajosamente en los parabrisas de  
los vehículos, se describe a continuación la invención  
en relación con y como mejora de los parabrisas lamina-  
dos del tipo que actualmente se utiliza con amplitud.  
15 Debe entenderse que la invención se puede utilizar en -  
aplicaciones que impliquen otros tipos de laminado, co-  
mo se describirá en detalle más adelante.

El tipo de parabrisas laminado que más ampliamente  
se utiliza en los automóviles en el momento presente com-  
20 prende una plancha de poli (vinil butiral) material al-  
tamente absorbente de la energía, colocado en bocadillo  
y adherido a dos capas de vidrio. Las mejoras en los pa-  
rabrisas de este tipo se describen en la patente france-  
sa nº 2.187.719 y en la patente de los Estados Unidos  
25 nº 3.979.548 concedida a Schäfer y Rädisch, cada una de

1 ellas asignada al mismo asignado de la presente inven-  
ción. Estas patentes describen la aplicación a la super-  
ficie interior de la hoja de vidrio de un material plás-  
tico, como por ejemplo un poliuretano degradado o termo-  
5 soldado que imparte al parabrisas unas propiedades que  
son importantes y muy de desear.

Al impacto de la cabeza de un ocupante, el material  
plástico se resiste a la fractura y protege al ocupan-  
te contra la posibilidad de sufrir cortes por los bor-  
des fracturados o astillados de la capa interior de vi-  
10 drio. Además, el ocupante queda protegido contra posi-  
bles cortes de las partículas de vidrio que sean despe-  
didas en el supuesto de producirse el impacto contra el  
exterior del parabrisas desde la parte exterior del ve-  
15 hículo como, por ejemplo, por una piedra lanzada acci-  
dentalmente por el neumático de otro vehículo. Más su-  
cintamente, el material plástico tiene propiedades anti-  
lacerantes. Además de ello, el material plástico tiene -  
propiedades autorestauradoras o autocubrientes, por cuan-  
20 to la deformación de la superficie, por ejemplo mediante  
melladuras locales, tiende a curarse o a desaparecer con  
relativa rapidez, con frecuencia incluso en cuestión de  
unos pocos minutos, o algo más de tiempo, lo que depende  
de la naturaleza del dentado y de la temperatura del ma-  
25 terial plástico. Dichas características del poliuretano

1 termoestable resultan, al parecer, de un tipo de memo-  
ria de plástico de estado sólido. Otra característica -  
importante del material de hoja de plástico de poliure-  
tano es que es lo bastante elástico de forma que no cau-  
5 se un daño apreciable a la cabeza humana cuando a causa  
de una colisión un individuo es lanzado para chocar con  
el parabrisas. Esta invención se refiere a los medios -  
mejorados por medio de los cuales un material plástico  
termoestable del tipo mencionado se adhiere a un sustra-  
10 to de vidrio o a un sustrato de plástico en un laminado  
como, por ejemplo, un parabrisas, incluyendo el tipo que  
se describe más arriba.

Se han propuesto diversas formas de adherencia de -  
los materiales plásticos termoestables del tipo arriba  
15 citado a los sustratos de vidrio. Como se podrá ver a  
través de la descripción que sigue, se ha tropezado con  
varios problemas con los métodos de adherencia que se -  
han propuesto hasta aquí. La patente francesa nº 2.187.719  
arriba citada describe que las propiedades adhesivas de  
20 los poliuretanos degradados (a los que en lo sucesivo,  
para mayor conveniencia, denominaremos "poliuretanos ter-  
mofraguados", que tienen propiedades antilacerantes y -  
autocubrientes son tales que una plancha de este material  
plástico se puede pegar al vidrio sin tener que usar ad-  
25 hesivo alguno, pero la experiencia ha demostrado que de-

1 terminados poliuretanos de este tipo, incluyendo los po  
liuretanos que se describen en la patente de los Estados  
Unidos nº 3.979.548 que hemos citado más arriba, no se  
adhieren bien al vidrio durante amplios períodos de tiem  
5 po, y que la adherencia entre el poliuretano termofra-  
guado y el vidrio se debilita cuando se exponen a la hu-  
medad. A título de ejemplo, se hace constar que cuando  
una mezcla líquida monomérica que forma un poliuretano,  
termofraguado del tipo que se describe en dicha patente,  
10 nº 3.979.548 se funde directamente sobre una superficie  
de vidrio, y la hoja termofraguada resultante exhibe una  
excelente adherencia inicial al vidrio, pero la adheren-  
cia se debilita cuando el vidrio laminado de plástico -  
están sometidos a la acción de la humedad.

15 Se hace constar, además, que cuando se funde una -  
mezcla monomérica líquida directamente sobre un sustra-  
to curvado, por ejemplo una hoja de vidrio curvada de -  
un parabrisas, es virtualmente imposible formar una pelí-  
cula que tenga un espesor uniforme. Una película cuyo es-  
20 pesor no sea uniforme produce defectos ópticos en el la-  
minado del vidrio, al tiempo que da lugar a que se pre-  
senten otros problemas que no son deseables.

La patente francesa nº 2.187.719 antes citada descri-  
be, además, que el poliuretano térmicamente fraguado se  
25 puede hacer en forma de plancha que se adhiere al sustra

1 to de vidrio por medio de un adhesivo. Diversas técnicas  
empleadas para efectuar este tipo de método de adhe-  
rencia dan lugar a problemas. Por ejemplo, cuando se uti-  
liza una solución líquida de un material adhesivo disuel-  
5 to en disolvente, se encuentran dificultades de importan-  
cia para la retirada del disolvente después de que la  
hoja y el sustrato sehan juntado. Esto es aplicable en  
relación con cualquier tipo de método de adherencia en  
el que se utilice un adhesivo líquido que contenga un  
10 ingrediente que deba ser retirado en un momento dado. --  
En general, cuando se utiliza cualquier tipo de adhesi-  
vo líquido, incluso aquellos que no contienen disolven-  
tes ni material alguno que haya de ser retirado, es di-  
fícil formar una película de adhesivo que tenga un espe-  
15 sor uniforme, incluso cuando el sustrato es plano. (Co-  
mo se ha dicho más arriba, el fraguado de una película  
líquida uniforme sobre un sustrato curvado es virtual-  
mente imposible). Además, aun cuando se forme inicialmen-  
te una película adhesiva que tenga un espesor uniforme,  
20 es posible que se dispersen porciones que hagan desigual-  
dad cuando se aplique la hoja termofraguada a la pelícu-  
la sobre el sustrato de vidrio. Diferencias de espesor --  
muy pequeñas de la capa adhesiva, incluso aquellas que  
escasamente sean visibles, pueden dar lugar a importantes  
25 defectos ópticos en el laminado, tales como rayados que

1 pueden crear distorsiones ópticas y que, por lo tanto,  
afectan de forma adversa a la visión a través del para  
brisas. Para los parabrisas que requieren cualidades -  
ópticas particularmente buenas, dichos defectos pueden  
5 hacerlos inaceptables.

Aun cuando la patente nº 3.960.627 de los Estados  
Unidos describe una hoja termofraguada del tipo antes  
citado, que puede ser revestida en primer lugar con una  
capa que se hace de carácter adhesivo mediante el uso -  
10 del calor y/o la presión, no hay descripción alguna en  
la patente en relación con la composición o el caracter  
de las capas que haya que usar. Uno de los objetos de -  
la presente invención es el de proveer técnicas mejora  
das para el laminado de una hoja de plástico termofragua  
15 do a una capa de vidrio o de plástico, y el de proveer  
una composición adhesiva mejorada con el fin de llevar  
a cabo la laminación.

De acuerdo con la presente invención se ha provisto  
una plancha preformada para ser utilizada en la prepara  
20 ción de un laminado, como por ejemplo un parabrisas o  
cualquier otro laminado para vidrieras, comprendiendo -  
la capa superficial de uno de los lados de dicha plancha  
un material termoplástico capaz de adherirse a una capa  
de dicho laminado, y en la capa superficial del otro la  
25 do de dicha plancha que comprende un material termofra-

1 guado que, por ejemplo, tiene propiedades antilacera-  
tivas y autocurables, o el material termofraguado pue  
de ser de un tipo tal que imparta a dicho laminado otras  
características que sean igualmente deseables.

5 La hoja preformada se forma con independencia del  
laminado que se forma posteriormente a partir de la -  
plancha y una o más de las demás capas que formen el la  
minado. El término "hoja" en la forma en que se usa en  
el presente incluye entre sus significados una composi-  
10 ción a base de los materiales termoplásticos y termofra-  
guados de longitud indefinida, así como piezas compues-  
tas, como por ejemplo, piezas de un tamaño y formas ge-  
nerales del laminado de vidriado que incorporan la com-  
posición.

15 En la forma preferida, la invención provee una ho-  
ja de capas múltiples preformada, una de cuyas capas su-  
perficiales es un poliuretano termoplástico capaz de -  
adherirse a un vidrio o plástico, por ejemplo, el poli-  
carbonato, y la otra capa superficial comprende un poliu-  
20 retano termofraguado que goza de propiedades antilacera-  
tivas y de autocurado.

Otros aspectos de la invención, incluyendo los ma-  
teriales preferidos que comprenden la hoja, la prepara-  
ción de la hoja y la aplicación de la hoja a una capa -  
25 o sustrato que comprende un laminado de vidriado, se -

1 describen en detalle más adelante. Hay que hacer cons-  
tar, además, que un aspecto muy importante de la presen-  
te invención es la provisión de un adhesivo termoplás-  
tico, que se describe en detalle más abajo, que tiene  
5 excelentes cualidades ópticas y otras propiedades que  
facilitan la fabricación y la manipulación de la hoja  
de la presente invención, así como la fabricación de -  
los laminados de vidriado que comprenden la hoja en -  
cuestión.

10 La figura 1 es una vista en sección transversal  
de un laminado de vidriado preparado a partir de la ho-  
ja previamente formada de esta invención.

La figura 2 es una vista transversal de otro tipo  
de laminado de vidriado preparado a partir de la hoja  
15 previamente formada de la presente invención comprende:  
(A) una película de poliuretano de la red tridimensional  
es decir, poliuretano degradado o termofraguado, que tie-  
ne propiedades autocurativas y antilacerativas, y unida  
a la misma (B) una película de poliuretano de cadenas li-  
20 neales, es decir, un poliuretano termoplástico, que tie-  
ne la capacidad de adherirse al vidrio o al plástico co-  
mo, por ejemplo, un policarbonato. Las películas de po-  
liuretano termoplástico o termofraguado se pueden unir  
por medio de la adherencia superficial física o, como se  
25 describirá en más detalle más adelante, la unión de las

1 películas puede incluir la adherencia de tipo químico.

5 En la forma preferida, la superficie de la película termoplástica, así como la de la película termofraguada, son sustancialmente no pegajosas a temperatura ambiente (por ejemplo, desde alrededor de 15° C hasta alrededor de 35° C), es decir, a una temperatura que es probable que se encuentre en una instalación en la que se fabrica, se almacena y/o se utiliza la hoja en la preparación del laminado por vidriados. A temperaturas que exceden de alrededor de los 35°C, el material termoplástico se ablanda hasta tal extremo que cuando se prensa la hoja a un sustrato de vidrio o de plástico el material termoplástico es capaz de fluir y adherirse al sustrato hasta tal extremo que la hoja no se resbale o deslice sobre la superficie del sustrato. En esta forma preferida se han logrado importantes ventajas de proceso, como se describirá más adelante. Por lo que se refiere al espesor ejemplar de las películas que comprenden la hoja de la invención, la película de material termofraguado puede tener un espesor de alrededor de 0,2 hasta 0,8 mm. aproximadamente y, preferentemente, desde alrededor de 0,4 mm. hasta unos 0,6 mm., y la película termoplástica puede tener un espesor desde alrededor de 0,01 hasta unos 0,8 mm., y preferentemente desde alrededor de 0,02 hasta unos 0,6 mm.

1           En consecuencia, el espesor de la hoja puede ser,  
por ejemplo, de alrededor de 0,21 mm. hasta alrededor  
de 1,6 mm. Las hojas que tengan un espesor de película  
dentro de las medidas antes citadas han sido utilizadas  
5 con excelente ventajas en la preparación de parabrisas  
del tipo en la que la hoja absorbente de la energía co  
mo por ejemplo el poli (vinil butiral) se coloca en bo  
cadiño entre las dos capas de vidrio. Debe entenderse  
que para otras aplicaciones, cada una de las películas  
10 puede tener un espesor fuera de las medidas antes cita  
das, incluyendo un espesor que exceda de 1 mm.

Los que relacionamos a continuación son monómeros  
a título de ejemplo, que pueden ser utilizados para pre  
parar el poliuretano termofraguado: isocianatos bifun  
15 cionales alifáticos, tales como el 1,6-hexanediisociana  
to, el 2,2,4 y 2,4,4-trimetil-1,6-hexanediisocianato,  
el 1,3-bis(isocianatometilo) benceno, el bis(4-isociana  
tociclohexilo) metano, el bis(3-metil-4-isocianatociclo  
hexilo) metano, el 2,2-bis(4-isocianatociclohexilo) pro  
20 pano, y el 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexili  
socianato, o sus tri-biurets funcionales o más altos, -  
isocianuratos y prepolímeros de los mismos: y los polio  
les polifuncionales tales como los polioles ramificados  
como, por ejemplo, los poliésteres o polioles de polie  
25 ter mediante la reacción de alcoholes polifuncionales -

1 tales como, por ejemplo, el 1,2,3-propano triol (glicero  
rol), el 2,2-bis (hidroximetil) 1-propanol (trimetilol  
etano), el 2,2-bis (hidroximetil) 1-butanol (trimetilol  
propano), el 1,2,4-butano triol, el 1,2,6-hexano triol,  
5 el 2,2-bis (hidroximetil) 1,3 propano diol (pentaeritri  
tol) 1,2,3,4,5,6-hexano hexol (sorbitol), con diácidos  
alifáticos tales como, por ejemplo, el ácido malónico  
el ácido succínico, el ácido flutárico, el ácido adíp  
tico, el ácido subérico, el ácido sebácico o con otros  
10 éteres cíclicos tales como, por ejemplo, el óxido etile  
no, el 1,2-propileno óxido y el tetrahidrofuran. Los -  
pesos moleculares de los polioles ramificados caen, de  
seablemente, dentro de la escala que va desde aproxima  
damente 250 hasta alrededor de 4000 y, preferentemente  
15 desde alrededor de 450 hasta unos 2000. Se pueden utili  
zar las mezclas de los distintos monomeros polioles y  
poliisocianatos. Un poliuretano termofraguado particular  
mente preferido se describe en la patente nº 3.979.548  
de los Estados Unidos que hemos descrito antes.

20 El polimero termoplástico para ser utilizado en la  
preparación de la hoja de la presente invención es prefe  
rentemente un poliuretano que, en vez de ser formado por  
monomeros que formen una red degradada tridimensional,  
reaccionan para formar cadenas lineales de macromolécu  
25 las. Los díoles ejemplares que se pueden utilizar son -

1 los poliésteres alifáticos tales como los que están for-  
mados por uno o más diácidos, como por ejemplo el ácido  
malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el  
ácido adípico, el ácido subérico y el ácido sebácico y  
5 y los dioles tales como, por ejemplo, el 1,2-etanediol  
(etileno glicol), el 1,2-propanediol, el 1,3-propane-  
diol, el 1,2-butanediol, el 1,3-butanediol, el 1,4-buta-  
nediol, el 2,2-dimetil-1,2-propanediol (neopentil gli-  
col), el 1,6-hexanediol, 2-metil-2,4-pentanediol, el -  
10 3-metil-2,4-pentanediol, 2-etil-1,3-hexanediol, el 2,2,4-  
trimetil-1,3-pentanediol el dietileno glicol, el trieti-  
leno glicol, el polietilenoglicol, el dipropileno gli-  
col, el tripropileno glicol el polipropileno glicol o  
el 2,2-bis(4-hidroxiclohexil) y propano y mezclas de los  
15 mismos. El peso molecular del poliéster está deseable-  
mente dentro de la escala que va desde alrededor de -  
500 hasta alrededor de 4000 y, preferentemente desde  
unos 1000 hasta alrededor de 2000.

20 El poliuretano termoplástico se puede preparar  
igualmente a partir de poliéteres lineales que tengan  
un peso molecular que se debe encontrar dentro de las  
gammas mencionadas y que se preparará a partir de los -  
compuestos ejemplares siguientes: óxido de etileno, -  
1,2-propileno óxido y tetrahidrofuran.

25 Los ejemplos de isocianatos alifáticos difunciona

1 les que se pueden reaccionar con los dioles antes cita  
dos (los poliésteres y/o los poliéteres) para producir  
el poliuretano termoplástico son: el 1,6-hexanediisocia  
nato, el 2,2,4 y 2,4,4-trimetil-1,6-hexano-diisocianato  
5 el 1,3-bis (isocianatometil) benceno, el bis(4-isociana  
tociiclohexilo) metano, el bis (3-metil-4-isocianatociclo  
hexil) metano, el 2,2 bis (4-isocianatociclohexilo) pro  
pano y el 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexiliso  
cianato.;

10 Volviendo ahora a los dibujos, y en primer lugar  
a la figura 1, se muestra en la misma un laminado de vi  
driado dentro del alcance de la presente invención, que  
ha sido preparado a partir de una hoja preformada de la  
presente invención. El laminado de vidriado de seguridad  
15 de la figura 1 comprende una hoja de vidrio (1), por -  
ejemplo, de vidrio ordinario de silicato, como por ejem  
plo el que se hace mediante el procedimiento de flota  
ción, o de vidrio de silicato templado o químicamente  
endurecido, y una hoja plástica preformada (2), adhiri  
20 da a la hoja de vidrio (1) mediante la capa de adhesivo  
de poliuretano termoplástico (2a) de la hoja plástica pre  
formada (2). La capa adhesiva (2a) forma una adherencia  
firme y de larga duración con la superficie de la hoja  
de vidrio (1) mediante el uso de la calor y la presión.  
25 La capa adhesiva de poliuretano termoplástico (2a), que

1 tiene un espesor de alrededor de 0,05 mm. se une a la  
capa de poliuretano termofraguado (2b), que tiene un -  
espesor de alrededor de 0,5 mm., y que tiene propieda-  
des que permiten que pueda sufrir grandes deformaciones,  
5 sin producirse la deformación plástica ni siquiera cuan-  
do se desvia de forma importante. La capa de poliureta-  
no termofraguado (2b) tiene propiedades autocurativas  
y antilacerativas. En consecuencia, la hoja de plástico  
(2) impide el contacto con los bordes agudos de los tro-  
10 zos de vidrio después de la rotura de la hoja de vidrio  
(1). Una utilización a título de ejemplo del laminado  
de vidriado que se muestra en la figura 1 es una pieza  
para los ojos como, por ejemplo, las gafas de protección  
las de seguridad o las gafas de sol, y los visores.

15 Volviendo ahora a la figura 2, se muestra un lami-  
nado de vidriado que incorpora una hoja preformada de -  
la presente invención y un laminado que se puede utili-  
zar como parabrisas. La hoja de plástico preformado (2)  
es del mismo tipo que la hoja de plástico (2) de la fi-  
20 gura 1. Se adhiere a la hoja de vidrio (5) que, a su -  
vez, se adhiere a la hoja de vidrio (3) por medio de la  
capa intermedia de plástico (4), por ejemplo el poli -  
(vinil butiral) que funciona también como absorbente de  
la energía. En efecto, la figura 2 muestra el uso de la  
25 hoja de la presente invención para modificar y mejorar

1 los parabrisas laminados del tipo que ahora se usa am-  
pliamente.

5 La hoja de plástico (2) se puede adherir a la su-  
perficie de la hoja de vidrio (5) en la misma fase de la  
minado que se usa para unir las hojas de vidrio (3) y  
(5) y la capa intermedia (4). Alternativamente, la hoja  
de plástico (2) se puede adherir a la hoja de vidrio (5)  
en un paso de proceso aparte.

10 Los laminados de vidriado de las figuras 1 y 2 -  
muestran la hoja de la presente invención adherida a -  
una capa de vidrio del laminado. Los laminados de vidria-  
do en los que la hoja de la presente invención se adhie-  
re a una capa de plástico se pueden preparar igualmente.  
Los ejemplos de los plásticos que se pueden utilizar son  
15 los policarbonatos, los poliacrílicos, el poli (vinil -  
cloruro), el poliestireno y los ésteres de celulosa, -  
por ejemplo los ésteres acéticos, propiónicos y butíricos.

20 En la preparación de un laminado para vidriado a  
partir de una hoja preformada de la presente invención,  
el lado termoplástico de la hoja se aplica a un sustrato  
de vidrio o de plástico, o a una capa de laminado, y se  
adhiera al mismo en las condiciones apropiadas mediante,  
por ejemplo, el uso de calor y/o presión. Los aparatos  
y las técnicas que se pueden utilizar son del tipo que  
25 se describe en las patentes de los Estados Unidos nº -

1 3.806.387 y 3.960.627, y en la patente alemana nº --  
2.424.085 y en la solicitud de patente alemana publica  
da DT-OS 2.531.501.

5 En la forma preferida, una hoja que tenga una su-  
perficie termoplástica no pegajosa a la temperatura am-  
biente se prensa sobre un sustrato o capa laminado que  
habrá sido calentada a una temperatura moderadamente -  
elevada (por ejemplo, desde alrededor de 50°C hasta unos  
10 80°C), a la que el material termoplástico se reblandece,  
fluye y se adhiere hasta el extremo de que la hoja no se  
resbale o deslice de la superficie del sustrato o capa,  
incluso cuando se manipule a la temperatura ambiente. -  
La presión que a título de ejemplo se puede utilizar es  
de alrededor de 0,5 hasta alrededor de 2 bares por enci-  
15 ma de la presión atmosférica. Las adherencias así forma-  
das a partir de los materiales termoplásticos dentro del  
alcance de la presente invención son lo bastante firmes  
como para permitir la manipulación satisfactoria del la-  
minado, y se pueden hacer todavía más firmes y fuertes  
20 sometiendo el laminado a temperaturas y presiones más al-  
tas. Esto se puede efectuar en un autoclave, por ejemplo  
a temperaturas y presiones dentro de la escala que va,  
respectivamente, desde alrededor de 100°C hasta alrede-  
dor de 140°C, y desde unos 3 hasta unos 15 bares por en-  
25 cima de la presión atmosférica, lo que depende de la na-

1 turaleza de los materiales, comprendiendo las capas de laminado.

5 Se logra un determinado número de ventajas de elaboración mediante la provisión de una hoja que tenga una superficie que no sea pegajosa a la temperatura ambiente. Dicha hoja puede ser laminada, almacenada y manipulada de forma conveniente cuando se produce un espacio de tiempo entre la formación de la hoja y su utilización en la formación del laminado que se utiliza para realizar el vidriado.

10 Otra ventaja de la mayor importancia de una hoja de esta especie es que el polvo y otras partículas y materiales extraños no se adhieren firmemente a la superficie no pegajosa y pueden retirarse fácilmente de la misma.

15 La presencia de cantidades indebidas de tales materiales extraños tiende a crear defectos ópticos en el laminado de vidriado y a hacer que el laminado no sea satisfactorio para ser utilizado en las aplicaciones en que las normas ópticas del laminado sean altas. Tales problemas se mitigan grandemente mediante la provisión de una hoja que tenga una superficie que no sea pegajosa a la temperatura ambiente.

20 Hay que hacer constar, igualmente, que la capa termoplástica tiene, una vez que ha sido calentada, la capa

1 cidad, en contraste con una capa termofraguada, de absorber las partículas de polvo y otros cuerpos extraños sobre su superficie o sobre la superficie a la que se adhiere. En efecto, tales materiales embutidos dentro de la  
5 capa termoplástica. Esto reduce la tendencia de dichos materiales extraños a causar defectos ópticos en el laminado. Con una superficie termofraguada, las partículas de polvo y similares no son absorbidas, sino que son absorbidas en la superficie, que distorsionan, formando con  
10 ello en las lentes laminados que dan lugar a que se produzcan distorsiones ópticas.

Igualmente, se obtienen ventajas operativas mediante la provisión de una capa resinosa termoplástica que, a temperaturas moderadamente elevadas se adhiere bastante bien a la superficie de vidrio o plástico para permitir que el laminado se pueda manipular y almacenar con seguridad. Así, cuando transcurre un lapso de tiempo entre la aplicación de la hoja a la superficie de vidrio o de plástico y la adherencia final y más firme en un  
15 autoclave, el laminado se puede transportar y manipular con seguridad. La hoja preformada de la presente invención se puede formar de diversas formas. Una mezcla de los monómeros líquidos a partir de los cuales se puede formar el material termofraguado puede fundirse a una película  
20 sólida de material adhesivo termoplástico y ser -

1 polimerizada para formar una capa termofraguada sólida  
adherida a la película termoplástica situada debajo. La  
hoja de material adhesivo termoplástico puede formarse  
5 en cualquier forma apropiada, por ejemplo mediante fun-  
dido o extrusión.

La hoja preformada se puede preparar igualmente me-  
diante la fusión de mezclas monoméricas de los reactan-  
tes que forman los respectivos materiales termofragua-  
dos y termoplásticos uno sobre el otro a los intervalos  
10 de tiempo apropiados, y a un sustrato apropiado, inclu-  
yendo un sustrato de vidrio, revestido de un agente ex-  
tractor, si es necesario.

El método que sigue ha sido utilizado ventajosamente  
en la formación de una hoja preformada de acuerdo con  
15 la presente invención. Una mezcla monomérica de los reac-  
tantes que forman el poliuretano termofraguado deseado -  
se funde sobre un soporte móvil de vidrio, revestido con  
un agente extractor, mediante una cabeza fundidora que  
tiene una ranura alargada y estrecha. El aparato preferi-  
20 do para ser utilizado en una operación de fundido de es-  
ta especie es el que se describe en la solicitud de pa-  
tente de los Estados Unidos, número de serie 783.343,  
presentada el 31 de marzo de 1977, cuya descripción se  
incorpora en la presente para que sirva de referencia.  
25 Después de que los monómeros se han polimerizado (acele

1 rados por el calor) para formar una película sólida de  
poliuretano termofraguado, se disuelve una solución que  
comprenda el poliuretano termoplástico en un disolvente  
apropiado para veterla en una forma similar sobre la pe  
5 lícula previamente formada de poliuretano termofraguado.  
Conforme el disolvente se evapora, ayudado por el calor,  
se forma una película sólida del poliuretano termoplás-  
tico que se adhiere firmemente a la película termofragua  
da que se encuentra situada debajo.

10 Una forma modificada de este método incluye la fusión  
de una mezcla monomérica libre de disolvente de los reac-  
tantes que forman la película termoplástica sobre la pe-  
lícula de poliuretano termofraguado. Este método es ven-  
tajoso desde el momento en que se evita el paso de reti-  
15 rada de disolvente. Por otra parte, el método que inclu-  
ye el uso de una solución de resina disuelta en disolven-  
te permite, por lo general, que el usuario pueda ejercer  
un mejor control sobre la resina por cuanto ésta está pre-  
formada, mientras que la reacción de los monomeros mien-  
20 tras son sostenidos sobre la película termofraguada pue-  
de dar como resultado poliuretanos de distintas longitu-  
des de cadena. Esto puede dar lugar a que se produzcan  
películas que tengan propiedades variables.

25 Cualquiera de los métodos que se han citado más arri-  
ba se pueden utilizar para formar las hojas preformadas

1 de una longitud continuada.

La naturaleza de la superficie de contacto entre -  
las porciones termofraguada y termoplástica de la hoja  
puede variar, lo que depende de como se hace la hoja y  
5 qué constituyentes se utilizan. Por ejemplo, si se disuel-  
ve una solución de resina en el disolvente y se aplica  
a una película sólida del material termofraguado, el di-  
solvente puede hinchar la superficie de la película termo-  
fraguada, en cuyo caso la película termoplástica sólida  
10 que se forma conforme el disolvente se evapora tiende a  
mezclarse con la superficie de la película termofragua-  
da. Si se encuentran presentes grupos reactivos en los  
materiales termofraguados y termoplásticos cuando se po-  
nen en contacto, la adherencia de los materiales puede -  
15 incluir la adherencia química en la superficie de contac-  
to. Igualmente, los materiales se pueden unir mediante  
la adherencia física de superficie.

Los ejemplos que siguen son ilustrativos de la pre-  
sente invención. Cada uno de los ejemplos muestra el uso  
20 de un poliuretano termofraguado preferido que tiene pro-  
piedades antilacerativas y autocurativas. Los poliureta-  
nos termofraguados preferidos para ser utilizados en la  
práctica de la presente invención se describen en la pa-  
tente nº 3.979.548 de EE.UU.

25 Ejemplo 1 - Se preparó un poliuretano termofraguado

1 del tipo arriba mencionado a partir de los siguien  
tes monomeros, que en primer lugar se degasificaron me-  
diante la agitación a presión reducida con el fin de evi  
tar la formación de burbujas en la película formada del  
5 poliuretano (A) 1000 g. de un poliester que tiene un pe  
so molecular de alrededor de 450, obtenido por la conden  
sación de 1,2-propileno óxido con 2,2-bis (hidroximetil)  
1-butanol y que tiene un porcentaje de grupos OH libres  
de alrededor de 10,5 hasta alrededor del 12% (por ejem-  
10 plo, el producto que se vende bajo la marca registrada  
DESMOPHEN 550 U de Bayer AG), y (B) 1000 g. de un biuret  
de 1,6-hexanediisocianato que contiene alrededor del 21-  
22% de grupos NCO libres (por ejemplo, el producto que  
se vende bajo la marca registrada DESMODUR N/100 de la  
15 firma Bayer AG).

Antes de proceder a la mezcla de los monomeros, el  
monomero (A) se mezcló en primer lugar con 23 g. de un  
antioxidante, a saber, el 2,6-di(tert.butil)4-metilfenol  
(por ejemplo, el producto que se vende bajo la marca re-  
20 gistrada IONOL de la firma Shell), y 0,5 de un cataliza  
dor, a saber, el dibutintil dilaurato. La mezcla homogé  
nea obtenida mediante el mezclado de los elementos arri-  
ba citados, fué vertida sobre una plancha de vidrio re-  
vestida con un agente extractor. Los monomeros se polime  
25 rizan bajo la influencia del calor y formaron una pelícu

1 la sólida de poliuretano termofraguado que tenía propie-  
dades antilacerativas y autocurativas. Se formó un poli-  
uretano termoplástico a partir de los siguientes monome-  
ros que fueron degaseados en primer lugar mediante agi-  
5 tación a presión reducida para evitar la formación de -  
burbujas de aire en la película formada a partir del po-  
liuretano: (A) 980 g. de polieter líneal con un peso mo-  
lecular medio de alrededor de 2000 y preparado a partir  
de 1,2-propanodiol y 1,2-propileno óxido y que tenía al-  
10 rededor de 1,6 - 1,8% de grupos hidróxilos libres (por  
ejemplo, el producto que se vende bajo la marca registra-  
da DESMOPHEN 3600 de Bayer), y (B) 110 g. de 3-isociana-  
tometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato que tenía un  
contenido en grupos NCO libres de alrededor del 37,5% -  
15 que se vende bajo la marca IPDI de Veba Ag. Antes de la  
mezcla de los monomeros, el monomero (A) se mezcló en -  
primer lugar con 4 g. de antioxidante, a saber, el 2,6-  
di(tert, butil) 4-metil-fenol (IONOL) y 0,1 g. de dibutil-  
tin dilaurato catalizador.

20 La mezcla monomérica fué vertida sobre la película  
previamente formada de poliuretano termofraguado y se -  
polimerizó en la misma para formar una película que es  
sólida a la temperatura ambiente y que se adhiere firme-  
mente a la película situada debajo del poliuretano termo-  
25 fraguado formando la hoja de la presente invención. La ho-

1 ja de plástico flexible sólida formada con las dos pelí-  
culas unidas de los poliuretanos termoplástico y termo-  
fraguado se arrancó del soporte inferior de vidrio y su  
superficie termoplástica no pegajosa se aplicó a un sus-  
5 trato de vidrio y se adhirió al mismo. Esto se hizo pre-  
sionando la hoja sobre el sustrato de vidrio con un rulo  
para pasta a la temperatura ambiente, y colocando a con-  
tinuación el laminado en un autoclave durante alrededor  
de 1 hora a una temperatura de alrededor de 135°C y a  
10 una presión de 6 bares sobre la presión atmosférica. La  
hoja se pegó firme y uniformemente, y el vidrio y la mis-  
ma tenían unas excelentes propiedades de transparencia.

La adherencia o pegado de la capa termoplástica a  
la capa termofraguada de la hoja pueden incluir el pega-  
15 do químico cuando la mezcla monomérica de la que se ha  
formado el poliuretano termoplástico es aplicada a la  
película termofraguante situada debajo antes del momen-  
to en que se haya grafuado por completo, mientras están  
presentes los grupos libres OH y NCO para reaccionar con  
20 los grupos reactables de la mezcla monomérica. El ejem-  
plo que sigue muestra la preparación y el uso de un po-  
liuretano termoplástico distinto del que se ha demostra-  
do en el ejemplo 1.

Ejemplo 2 - Se prepara un poliuretano termoplástico  
25 de los siguientes monómeros: (A) 1000 g.

1 de un poliéster lineal que tenga un peso molecular le -  
1850 y alrededor del 1,8 - 1,9% de grupos OH libres y pre-  
parado a partir de 100 partes de ácido adípico, 56 par-  
tes de 1,6-hexanediol, 30 partes de 2,2-dimetil-1,3-pro-  
5 panediol y 7 partes de 1,2-propanediol; y (B) 128 g. de  
bis (4-isocianatociclohexilo) metano que tiene un conte-  
nido de grupos NCO libres de alrededor de 31,5% (por -  
ejemplo, el producto que se vende bajo la marca regis-  
trada HYLENE W, de Dupont).

10 Los monomeros, junto con el catalizador y el antio-  
xidante que se han descrito en el ejemplo 1, se colocan  
dentro de un reactor y se polimerizan para formar un -  
poliuretano termoplástico en una atmósfera nitrogenosa.

15 La masa fundida y enfriada se gradua y disuelve en  
dimetilformamida para formar una solución de 10 peso %.  
Esta solución se vierte sobre una película resinosa de -  
poliuretano termofraguado como se ha descrito en el -  
ejemplo 1. El disolvente se evapora, ayudado por el ca-  
lor, y se obtiene una película sólida de poliuretano ter-  
20 moplástico que se adhiere firmemente a la película de -  
poliuretano termofraguado situada debajo, con lo que se  
forma una hoja de acuerdo con la presente invención.

25 El ejemplo que sigue muestra la preparación de otro  
poliuretano termoplástico más que puede ser utilizado -  
ventajosamente en la práctica de la presente invención.



1 liuretano. La solución se vierte sobre una película só  
lida de poliuretano termofraguado como se describe en  
el ejemplo 1. Los disolventes se evaporan, con la ayu  
da del calor, y una película sólida de poliuretano ter  
5 moplástico se adhiere a la película de poliuretano ter  
mofraguado situada debajo. El ejemplo que sigue mues-  
tra el uso de la resina de poliuretano termoplástico -  
del ejemplo 2 en forma de solución en la preparación  
de una hoja formada de antemano de acuerdo con la pre-  
10 sente invención.

Ejemplo 4 - El poliuretano termoplástico del ejem  
plo 2 se disuelve en un disolvente con  
siste en cantidades iguales de tetrahidrofurán, metile  
tilquetona y xileno en una cantidad tal que se obtenga  
15 una solución al 10% de peso de la resina. Esta solución  
se vierte sobre una película de poliuretano termofragua  
do como se describe en el ejemplo 1. El disolvente se  
evapora mediante el calentamiento, y se obtiene una pe  
lícula de poliuretano termoplástico que se adhiere fir  
20 mamente a la película de poliuretano termofraguado que  
se encuentra situada debajo.

Con referencia a los ejemplos que se han dado más  
arriba, debe hacerse constar que los monómeros de los  
que se preparan los poliuretanos termoplásticos son se  
25 leccionados de forma que el polímero resultante tenga

1 una estructura altamente amorfa, y por lo tanto, una ex  
celente transparencia además de las otras propiedades  
altamente deseables que se comentan detalladamente más  
abajo. Los poliuretanos termoplásticos amorfos que ten  
5 gan una combinación de propiedades altamente atractivas  
se hacen de acuerdo con la presente invención haciendo  
reaccionar uno o más de los siguientes diisocianatos ali  
fáticos: (A) diisocianatos alicíclicos de cadena ramifi  
cada; (B) diisocianatos alicíclicos de cadena no ramifi  
10 cada; y (C) diisocianatos alifáticos no cíclicos de ca-  
dena ramificada con un diol de poliéster de cadena rami  
ficada o un diol de poliéter de cadena ramificada. Los  
grupos que forman las cadenas ramificadas incluyendo los  
grupos de alquil, aril, alcaril y aralquil pendientes.  
15 En el caso de los dioles de poliéster, la fuente de la  
ramificación es de desear que sea el diol que se utili-  
zó en la preparación del poliéster. Si el reactante del  
diisocianato comprende alrededor del 85 al 100% del tipo  
alicíclico no ramificado, el diol de poliéster se prepa  
20 ra a partir de por lo menos dos dioles distintos que re  
sultan en una ramificación de la cadena en el poliéster  
(véase el ejemplo 2 y el uso del 2,2-dimetil-1,3-propa-  
nediol y 1,2-propanediol).

25 Por lo que se refiere al ejemplo 3, se puede ver que  
el poliuretano termoplástico amorfo se puede usar igual-

1 mente de forma deseable hecho a partir de un diol poli-  
liester preparado de por lo menos dos dioles distin-  
tos, y por lo menos uno de los cuales sea alicíclico  
y/o ramificado, preferentemente ramificado. En la pre-  
5 paración del diol de poliester, se pueden usar igual-  
mente mezclas de ácido para impartir una irregularidad  
adicional a la configuración molecular del polimero; -  
igualmente, se pueden utilizar también deseablemente  
mezclas de isocianatos.

10 Las cantidades de isocianato y de diol que se uti-  
licen deben ser tales que preferentemente la relación  
NCO/OH no sea mayor de 1, por ejemplo, de 0,8 a 0,9.  
Si la relación es mayor de 1, se corre el riesgo de que  
los grupos NCO disponibles reaccionen en una forma no  
15 controlada.

Dependiendo del polimero termoplástico particular  
que se utilice, el método por el que se forma en una  
hoja de la presente invención y el laminado del tipo -  
particular en el que se utilice, se pueden incorporar  
20 diversos aditivos a la formulación termoplástica para  
mejorar las propiedades particulares. Los ejemplos de  
dichos aditivos incluyen los promotores de adherencia  
los agentes niveladores, los elementos pegajosos que  
imparten pegajosidad a la superficie resinosa a unas -  
25 temperaturas moderadamente elevadas (por ejemplo, 50-

1 80°C), y los estabilizadores U.V. Los ejemplos de tales  
aditivos son los siguientes: promotores de adherencias:  
silanos trialcoxia conteniendo de 1 hasta alrededor de  
4 átomos de carbono en los grupos alcoxia tales como el  
5 glicidil oxipropil trimetoxi silano, el gamma-aminopro-  
pil trietoxi silano, el 3,4-epoxiciclohexiletíl trimeto  
xi silano y el aminoetil trimetoxi silano; agentes nive  
ladores: aceites de silicona, soluciones de resina de  
urea-formaldehído, resinas fenólicas y esterés de ceiu-  
10 losa; pegadores: resinas de poliéster del tipo de ácido  
ftálico y estabilizadores U.V. benzofenones, salicila-  
tos; cianoacrilatos y benzotriazoles.

Cuando se utilicen, los aditivos deben estar presen  
tes en cantidades que no afecten adversamente a la demás  
15 propiedades deseadas del poliuretano termoplástico. Ha-  
blando en términos generales, se pueden utilizar aditi-  
vos en cantidades dentro de las siguientes escalas, en  
partes por peso basadas en 100 partes del poliuretano -  
termoplástico: alrededor del 0,05 hasta alrededor de 2,  
20 y preferentemente entre alrededor del 0,1 hasta alrede-  
dor de 0,5 partes de promotor de adherencia; alrededor  
de 0,1 hasta alrededor de 2 partes de aceite de silico  
na y para otros agentes niveladores alrededor de 0,5 has  
ta alrededor de 5 partes; alrededor de 1 hasta alrededor  
25 de 20 partes de un elemento pegajoso; y alrededor de 0,1

1 hasta alrededor de 3 partes de un estabilizador de U.V.

En la preparación y el uso de las hojas que compre  
den los poliuretanos termoplásticos de los tipos que se  
describen en los ejemplos arriba citados, se pueden lo-  
5 gar mejoras en las propiedades adhesivas y niveladoras  
mediante el uso de promotores de adherencia y agentes  
niveladores de los tipos que se han citado más arriba.  
Dichas formulaciones de poliuretano tienen una combina  
ción de propiedades que las hace particularmente apro-  
10 piadas para ser utilizadas en los laminados de vidriado  
que requieran altos niveles ópticos, como por ejemplo  
los que se exigen los parabrisas. A este respecto, las  
películas de poliuretano tienen excelentes propiedades  
ópticas y de transparencia, y están libres de empañado  
15 durante largos períodos de tiempo y no reflejan. Además,  
tienen excelentes propiedades de adherencia tanto al vi  
drio como al plástico, incluso al poliuretano termofra-  
gado antilacerativo y autocurativo, cuyas propiedades  
se mantienen durante largos períodos de tiempo en condi  
20 ciones variables, incluyendo la exposición de los lamina  
dos que comprenden la hoja a la radiaciones ultraviole-  
tas, a amplias variaciones de temperatura (por ejemplo  
de 5 a 150°C) y alta humedad (por ejemplo, el 95% de hu  
medad relativa hasta 50°C).

25 Además, el grado de adherencia entre el poliuretano

1 termoplástico antes citado y una capa de vidrio es tal  
que cuando se utiliza en parabrisas y se produce un im  
pacto, la unión adherente es lo bastante fuerte para evi  
tar la delaminación y, al tiempo, lo bastante débil como  
5 para soltarse del vidrio y evitar ser roto. A este res-  
pecto, se atiende a las exigencias de las normas. Hay que  
notar, además, que las propiedades elásticas del citado  
poliuretano termoplástico son tales que las hojas que lo  
incorporan pueden ser formadas en rollos sin que ello -  
10 tenga resultado o efecto adverso sobre las propiedades  
ópticas de la película resinosa. Además, las propiedades  
de deformación plástica del poliuretano son tales que -  
dichos rollos pueden ser desenrollados sin que se produz-  
ca efecto adverso alguno sobre las propiedades ópticas -  
15 de la película plástica.

Otra importante característica de los poliuretanos  
termoplásticos arriba citados es que tienen una combina-  
ción de propiedades que les hace compatibles para ser -  
utilizados con materiales que convencionalmente se usan  
20 en los parabrisas comerciales, así como con poliuretanos  
termofraguados antilacerantes autocurativos. A este res-  
pecto, hay que hacer constar que la patente francesa -  
nº 2.187.719 describe que la película antilacerante auto-  
curativa tiene una alta capacidad de deformación elástica,  
25 ca, un bajo módulo de elasticidad (por debajo de 2000

1 daN/cm<sup>2</sup>, preferentemente por debajo de 1200 daN/cm<sup>2</sup>), y  
un alargamiento hasta la ruptura que excede del 60% con  
menos del 2% de deformación plástica y, preferentemente,  
un alargamiento hasta la ruptura que excede de 100 con  
5 menos del 1% de deformación plástica. Las películas de  
poliuretano termofraguado altamente preferidas de este  
tipo, de acuerdo con lo que se describe en los ejemplos  
antes citados, tienen un módulo de elasticidad de alrede  
dor de 25 daN/cm<sup>2</sup> y un alargamiento de alrededor del 100  
10 hasta el 200% con menos del 1% de deformación plástica.  
Además de las propiedades altamente deseables que se -  
han mencionado anteriormente, que poseen las películas  
de poliuretano termoplástico descritas más arriba, vale  
la pena hacer constar que poseen además propiedades que  
15 son compatibles con aquellas propiedades del poliureta-  
no termofraguado que contribuyen a sus propiedades anti  
lacerantes. Así, los poliuretanos termoplásticos antes  
citados tienen un módulo de elasticidad por debajo de  
2000 daN/cm<sup>2</sup> y un alargamiento hasta la ruptura que ex-  
20 cede del 60%. A título de ejemplo, hay que hacer constar  
que los poliuretanos termoplásticos de los tipos que se  
han descrito en los ejemplos se puede hacer que tengan  
un módulo de elasticidad de menos de 10 daN/cm<sup>2</sup> y con un  
alargamiento por encima del 750% a 25 daN/cm<sup>2</sup>.

25 Otra importante propiedad de los poliuretanos termo

1 plásticos antes citados es que las hojas que los incor  
poran pueden ser adheridas firmemente a la superficie  
de vidrio en un autoclave para producir un laminado de  
vidriado a temperaturas que no afecten adversamente a  
5 la película antilacerante, autocurativa o a otros mate  
riales que convencionalmente se utilizan en los lamina  
dos como, por ejemplo, el poli(vinil butiral). Esto per  
mite que los laminados que contienen tales materiales -  
y la hoja de la presente invención se puedan realizar  
10 fácilmente utilizando condiciones que no causen la degra  
dación de las propiedades de los materiales.

En líneas generales, las películas de poli(vinil  
butiral) y de poliuretano termofraguado del tipo mencio  
nado tienden a degradarse respectivamente a temperatura  
15 dentro de la escala de alrededor de 135-140°C y de 150-  
200°C, lo que depende del tiempo de exposición y de los  
materiales específicos que haya implícitos. Los lamina  
dos para vidriado que incorporan los poliuretanos termo  
plásticos antes citados pueden ser formados satisfacto  
20 riamente en un autoclave a temperaturas por debajo de  
las antes mencionadas, por ejemplo a temperaturas de al  
rededor de 115°C. Las hojas del tipo que se muestra en  
los ejemplos son transparentes antes de ser sometidas a  
las condiciones de calor y presión de laminación y duran  
25 te estos procesos. Hay que observar, además, que las pro

1      piedades cohesivas de los materiales termoplásticos y  
termofraguado de dichas hojas son excelentes antes y -  
después de haber sido sometidas a las condiciones del  
autoclave.

5           Así, el poliuretano termoplástico amorfo es tal -  
que a temperaturas moderadamente elevadas es un fluido  
altamente viscoso que es capaz de humedecer bien una su  
perficie y de fluir al interior de los poros de la super  
10      ficie con el fin de aportar una buena unión adhesiva en  
tre la hoja y el sustrato, y esta característica se man  
tiene a lo largo de una amplia gama de temperatura. El -  
punto de fusión del poliuretano termoplástico excede de  
cualquier temperatura que pueda llegar a alcanzarse en -  
una aplicación en la que se utilice la hoja de la pre-  
15      sente invención. Por lo tanto, el poliuretano termoplás  
tico se ablanda ventajosamente o es pegajoso a lo largo  
de una amplia gama de temperatura, pero no se licua a  
temperaturas a las que es de suponer se exponga un lami  
20      nado que incluya la hoja. Los poliuretanos termoplásti  
cos situados dentro del alcance de la presente invención  
pueden tener una gama de fusión que exceda de los 200°C.

25           Otra importante propiedad de la película de poliur  
etano termoplástico es que funciona de forma tal que  
el problema con que se tropezaría de otro modo a causa  
de la amplia diferencia en los coeficientes de expansión

1 entre el vidrio y el poliuretano termofraguado se miti-  
gan o evitan. En un laminado en el que una película del  
poliuretano termofraguado se adhiere directamente a una  
superficie de vidrio o a otra superficie que comprenda  
5 un material que tiene un coeficiente de expansión prác-  
ticamente distinto del poliuretano termofraguado, se for-  
man defectos en la película termofraguada cuando se some-  
te a tensiones que surgen cuando el laminado es sometido  
a amplias variaciones de temperatura. A causa de la pre-  
10 sencia de la capa termoplástica con sus propiedades elás-  
ticas y su capacidad para suavizarse y fluir a tempera-  
turas elevadas, tales defectos se mitigan o se evitan.

Hay que observar también que las propiedades elás-  
ticas del poliuretano termoplástico contribuyen al man-  
15 tenimiento de una buena unión adhesiva entre el vidrio  
y la hoja a temperaturas relativamente bajas. Por con-  
traste, en un laminado en que una película termofragua-  
da se pegue directamente a la superficie de vidrio, la  
unión se debilita a menor temperatura; otro de los aspec-  
20 tos de esta invención se refiere a la formación de una  
película continua del poliuretano termoplástico utili-  
zando disolventes seleccionados y agentes para el control  
de la evaporación y la viscosidad que permiten la forma-  
ción de una película dotada de una alta calidad óptica  
25 en una operación continua. A título de antecedente, hay

1 que hacer constar que cuando se forma una película con  
tínua de poliuretano termoplástico sólido a escala in-  
dustrial a partir de una película líquida que ha sido  
fundida sobre una superficie móvil, resulta altamente -  
5 ventajoso usar o verter un líquido que tenga buenas pro-  
piedades de nivelación, es decir, una película del lí-  
quido debe asumir la forma deseada de la película sóli-  
da y un espesor uniforme dentro de un breve espacio de  
tiempo, por ejemplo, dentro de menos de un minuto y pre-  
10 ferentemente dentro de 30 segundos o menos. Para lograr  
lo, la viscosidad del poliuretano termoplástico líquido  
a temperatura ambiente no debe ser mayor de alrededor -  
de 100 cp., y preferentemente no mayor de alrededor de  
50 a 60 cp. Los disolventes se añaden para licuar el po-  
15 liuretano termoplástico normalmente sólido y se pueden  
usar agentes niveladores del tipo descrito más arriba pa-  
ra mejorar las características de nivelación de la solu-  
ción resultante.

20 De acuerdo con esta invención, el poliuretano ter-  
moplástico normalmente sólido se disuelve en un disol-  
vente que tiene un punto de ebullición relativamente ba-  
jo (no mayor de alrededor de 70°C), y se incluye en es-  
ta solución un agente de control de la evaporación y la  
viscosidad (al que en lo sucesivo, para mayor comodidad  
25 denominaremos "agente de control"), que consiste en un

1 material que no es disolvente del poliuretano, pero que  
es mezclable con dicha solución, y que tiene un punto  
de ebullición relativamente alto, es decir, que excede  
de alrededor de 120°C, y preferentemente no mayor de al  
5 rededor de 150°C. El disolvente y el agente de control  
se combinan con el poliuretano termoplástico en cantidaa  
des tales que la solución resultante tiene la viscosi-  
dad deseada. Dichas cantidades dependerán de los mate-  
riales particulares que se utilicen, incluyendo el poliur  
10 retano y su peso molecular. El disolvente podría ser -  
utilizado en una cantidad tal que todo el poliuretano  
se disolviera en la solución.

Por lo que se refiere a los beneficios que se al  
cancen en el uso de la solución agente de control disoll  
15 vente que se ha descrito más arriba, hay que observar  
en primer lugar que el trabajo de desarrollo revela que  
la disolución de los poliuretanos termoplásticos del ti  
po a que se refiere la invención en un disolvente líquii  
do de baja ebullición dió como resultado la formación  
20 de la película sólida que tenía defectos como, por ejempl  
o, una superficie en forma de cáscara de naranja, -  
cuando se utilizaba el calor para acelerar la evapora-  
ción del disolvente. Es deseable usar el calor para acel  
25 erar la evaporación del disolvente con el fin de mante  
ner un ritmo de producción satisfactorio, y para asegu-

1 rarse de que prácticamente la totalidad del disolvente  
se retira de la película de poliuretano. Por lo que se  
refiere a la retirada del disolvente, los buenos disol  
5 ventos para los poliuretanos termoplásticos de la pre  
sente invención son materiales polares que tienen un al  
to grado de afinidad para el poliuretano. El disolven  
te que no se retire de la película puede dar lugar a -  
numerosos problemas durante la fabricación y el uso de  
un laminado que comprenda una hoja de esta invención.

10 Cuando se utilice un disolvente de alta ebulli  
ción para el poliuretano, en comparación con un disol  
vente de baja ebullición, se pueden evitar los defectos  
en forma de superficie de cáscara de naranja, pero re  
sulta más difícil retirarlo de la película prácticamen  
15 te todo el disolvente de alta ebullición. La presencia  
del disolvente en la película puede conducir a la forma  
ción de defectos tales como, por ejemplo, burbujas y po  
ros durante el proceso de un laminado que comprenda la  
película en un autoclave, o cuando el laminado está su  
20 jeto a elevadas temperaturas durante su uso. La presen  
cia del disolvente puede igualmente afectar de forma ad  
versa a las características de superficie de la pelícu  
la.

25 El uso de la solución de agente de control disol  
vente de la presente invención permite al usuario formu

1 lar una solución que tenga las características deseadas  
de nivelado y viscosidad, al tiempo que se eviten o mi-  
tiguen los problemas del tipo que se describe más arri-  
ba. Las temperaturas elevadas se pueden utilizar para  
5 retirar con efectividad el disolvente de baja ebulli-  
ción y el agente de control no disolvente de alta ebu-  
llición, que es no polar y que tiene muy poca o ningun-  
a afinidad para el poliuretano, pero que permite la  
evaporación controlada del agente de baja ebullición,  
10 disolvente, de forma que se eviten los defectos de la  
superficie en forma de cáscara de naranja.

En la forma preferida se incluye en la solución  
de disolvente agente de control un material que tiene  
un punto de ebullición medio (entre alrededor de 70°C  
15 y alrededor de 120°C), y que no es un disolvente para  
el poliuretano sólido, pero que es capaz de hincharlo.  
Dichos materiales, que son polares pero menos que el di-  
solvente, son miscibles con los otros dos ingredientes  
que comprenden la solución y ayudan a controlar aun más  
20 las características de evaporación de la solución.

Las numerosas variantes inherentes a la remoción  
de la porción no sólida de la solución hacen difícil,  
ya que no imposible, definir la proporción del agente de  
control y del material con punto de ebullición interme-  
25 dio que comprende la solución. Ejemplo de dichas varia-

bles son los ingredientes particulares que comprenden la solución, los puntos precisos de ebullición de la porción de no sólidos de la solución, las temperaturas elevadas que se utilizan para evaporar la porción no sólida de la solución, y el tiempo de calentamiento. A la vista de todo ello, se recomienda que para cualquier aplicación particular, se seleccionen inicialmente cantidades arbitrarias y que se vayan haciendo ajustes conforme se necesite si se encuentran defectos del tipo descrito más arriba. A efecto de pauta, se recomienda que se utilicen cantidades iguales de los constituyentes no sólidos, y que se hagan ajustes si fuera necesario.

Los materiales apropiados que tengan las propiedades mencionadas más arriba se pueden usar para preparar la solución. Los materiales orgánicos preferidos son los siguientes: disolvente de baja ebullición - tetrahidrofurán (punto de ebullición del 65°C); material de ebullición media - metiletilquetona (punto de ebullición de 80°C); y agente no disolvente de alta ebullición: xileno (punto de ebullición de 140°C).

Las soluciones del tipo que se describe más arriba hacen posible verter la solución como película que se nivela antes de la evaporación de una cantidad de disolvente y que hará que la película aumente de viscosidad.

1 sidad hasta el extremo de que las irregularidades se -  
detengan y congelen en ella. Debe entenderse que las so  
luciones del tipo descrito pueden ser vertidas directa  
mente sobre una película en movimiento del material ter  
5 mofraguado o sobre un tipo distinto de sustrato.

En resumen, se puede decir que el artículo de la  
presente invención posee un determinado número de pro-  
piedades altamente deseables que permiten su utiliza-  
ción con efectividad en una variedad de aplicaciones.  
10 Así, la hoja se puede utilizar como material protector  
que contribuye al mantenimiento de la integridad de la  
superficie en una o en ambas caras de los sustratos rí  
gido o flexible de vidrio o plástico para formar lamina  
dos de vidriado del tipo mencionado más arriba, así como  
15 laminados que pueden ser utilizados como ventanas o -  
transparencias de edificios y en la industria del trans  
porte, en los aviones y en los trenes. Además, la hoja  
se puede laminar para formar un recipiente, como por -  
ejemplo botellas de plástico o de vidrio. Para muchas  
20 de estas aplicaciones, la hoja de la presente invención  
se puede utilizar con efectividad con policarbonatos y  
poliacrílicos que se usan ahora ampliamente en muchas  
aplicaciones.

El teñido se puede efectuar antes o después de la  
25 aplicación de la hoja a que se refiere la presente invenen

1 ción.

La hoja de la presente invención se puede utilizar igualmente para producir un parabrisas que comprenda una sola hoja de vidrio que lleve adherida a la superficie del vidrio que da al interior del vehículo la capa de superficie termoplástica de la hoja. En una realización de este tipo, la capa de la superficie termoplástica funciona como absorción de la energía y para este fin debe tener un espesor de por lo menos alrededor de 5 mm., y que preferentemente no exceda de alrededor de 1 mm.

La hoja de la presente invención se puede modificar uniendo a la superficie del material termofraguado un material termoplástico, por ejemplo del tipo que comprende la otra superficie de la hoja. En esta forma modificada, se puede utilizar la hoja como capa interpuesta entre dos capas de vidrio o de plástico, o entre las capas de vidrio y de plástico que se adhieren a la hoja mediante las capas termoplásticas de cada lado de ella. Se piensa que la hoja se utilizará ampliamente para mejorar los parabrisas para vehículos del tipo que se usan ahora convencionalmente en todo el mundo. Un parabrisas mejorado de acuerdo con la presente invención comprenderá generalmente una capa exterior de vidrio que tenga un espesor de alrededor de 1 hasta alrededor

1     dedor de 3 mm., una capa interpuesta de material apro-  
piado que absorba la energía, como por ejemplo el poli  
(vinil butiral) que tenga un espesor de alrededor de 0,5  
5     hasta alrededor de 1 mm., una capa interior de vidrio  
que tenga un espesor de alrededor de 0,5 mm. hasta alre-  
dedor de 3 mm. y, adherida a la misma, la hoja prefor-  
mada de la presente invención que comprende una pelícu-  
la termoplástica que tenga un espesor de alrededor de  
0,02 hasta alrededor de 0,6 mm. y una película termofra-  
10    guada de propiedades antilacerantes y autocurativas -  
que tenga un espesor de alrededor de 0,4 hasta alrede-  
dor de 0,6 mm. Dichos parabrisas de seguridad deben fun-  
cionar para mitigar con efectividad los daños del tipo;  
que normalmente se causan por el vidrio astillado en -  
15    la cara de un individuo.

N O T A :

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

20

25



1           5ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 3ª, ca-  
racterizadas porque se prepara un laminado transparente,  
incluyendo películas de cada uno de dichos materiales ter-  
5 moplástico y termofraguado adheridas una a otra, siendo  
la superficie de dicha película de resina de poliuretano  
termoplástico sustancialmente no pegajosa a la temperatu-  
ra ambiente y capaz de adherirse al vidrio a una tempera-  
tura de alrededor de 40 grados centígrados o más, y sien-  
10 do transparente y exhibiendo dicha hoja excelentes pro-  
piedades ópticas en un laminado de vidriados formado en  
ella.

          6ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 5ª, carac-  
15 terizadas porque dicho poliuretano termoplástico se pre-  
parará mediante la reacción de un diisocianato alifático -  
con un diol de un poliéster diácido alifático o con un -  
diol de un eter poliglicol, cada uno de dichos dioles con  
un peso molecular dentro de la escala que va desde alre-  
20 dedor de 500 hasta alrededor de 4000 y en la que el espe-  
sor de dicha película de resina de poliuretano termoplás-  
tico y dicha película de resina de poliuretano termofra-  
guado tienen respectivamente unos 0,01 a unos 0,8 mili-  
metros y unos 0,2 a unos 0,8 milímetros y en que cada una  
25 de las películas termoplásticas y termofraguadas citadas

PS

1 tienen un módulo de elasticidad de menos de alrededor de  
2000 daN/centímetros cuadrados y un alargamiento que ex-  
cede del 60 por ciento, siendo la deformación plástica de  
dicha película termofraguada de menos del 2 por ciento y  
5 en que dicha película termoplástica es capaz de ser adhe-  
rida al vidrio o al plástico a una temperatura desde alre-  
dedor de 50 hasta alrededor de 80 grados centígrados, y  
en que dicha hoja es capaz de ser enrollada en rollo y -  
desenrollada sin efecto adverso sobre las propiedades óp-  
10 ticas de la misma.

7ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 6ª, carac-  
terizadas porque dicha película termofraguada tiene un -  
módulo de elasticidad dentro de la escala desde alrededor  
15 de 25 hasta unos 200 daN/centímetros cuadrados, y un alar-  
gamiento desde alrededor de 100 hasta alrededor del 200  
por ciento, con menos del 1 por ciento de deformación -  
plástica y en el que el módulo de elasticidad de dicha  
película termoplástica no es mayor de alrededor de 200  
20 daN/centímetros cuadrados, y su alargamiento no es en -  
exceso de alrededor del 200 por ciento.

8ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 7ª, carac-  
terizadas porque dicha película termofraguada es el pro-  
25 ducto de la reacción de: (A) un poliglicol eter la conden

129

1 sación del óxido de propileno con trimetilolpropano y con  
teniendo alrededor del 10,5 - 12 por ciento por peso de  
hidroxilos libres y (B) un biuret de 1,6-hexametileno dii  
socianato que tiene alrededor del 21 - 22 por ciento por  
5 peso de grupos de isocianato, siendo el peso de dicho -  
biuret de entre alrededor de 0,9 y 1,1 veces el peso de  
dicho eter poliglicol.

9ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con cualquiera de las reivindi-  
10 caciones precedentes, caracterizadas porque incluye un ma-  
terial termoplástico adherido a la otra superficie del ci-  
tado material termofraguado.

10ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones ante-  
15 riores, caracterizadas porque el material termoplástico -  
adherido a dichas superficies termofraguadas son materia-  
les similares.

11ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a  
20 8ª, caracterizadas porque se adhiere a una superficie di-  
cha capa de vidrio por medio de material termoplástico.

12ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1ª a 12ª, caracterizadas porque una hoja -  
25 plástica es adherida a una superficie de dicha capa plás-


1 tica de dicho material termoplástico.

5 13ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizadas porque dicha capa plástica es un policarbonato.

14ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 12ª, caracterizadas porque dicha capa plástica es una resina acrílica.

10 15ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones desde 1ª a 8ª, caracterizadas porque incluye una hoja preformada.

15 16ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque comprende una capa exterior de vidrio que tenga un espesor de alrededor de 1 - hasta alrededor de 3 milímetros; una capa intermedia de un material que absorba la energía y que tenga un espesor  
20 de alrededor de 0,5 hasta alrededor de 1 milímetro, una capa de vidrio intermedio que tenga un espesor desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 3 milímetros; una hoja preformada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 8ª, cuyo material termoplástico tenga un  
25 espesor de alrededor de 0,02 hasta alrededor de 0,6 mi-




1 limetros, y el material termofraguado tenga un espesor  
de alrededor de 0,4 hasta alrededor de 0,6 milímetros,  
siendo adherida dicha hoja a la capa interior de vidrio  
citada por medio del material termoplástico a que nos re-  
5 ferimos antes.

17ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 16ª, ca-  
racterizadas porque dicho material que absorbe la ener-  
gía es poli (vinil butiral).

10 18ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las rei-  
vindicações 1ª a 8ª, caracterizadas porque comprende -  
la formación de un soporte horizontal de una película lí-  
quida que comprenda una mezcla de los monómeros de los -  
15 que se forma dicho material termofraguado. (B) la polime-  
rización de dichos monómeros para formar una película so-  
lida de dicho material termofraguado; y (C) la formación  
sobre dicha película sólida de una película sólida de di-  
cho material termoplástico.

20 19ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 18ª, ca-  
racterizadas porque dicha película sólida de material ter-  
moplástico es formada depositando sobre dicha película -  
sólida material termofraguado una mezcla líquida, libre  
25 de disolvente, de monómeros de los que se forma dicho ma-



1 terial termoplástico y la polimerización de dicho mono-  
meros.

5 20ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 18ª, caracterizadas porque dicha película sólida de material termoplástico es formada depositando sobre dicha película sólida de material termofraguado una película de una solución líquida que contiene dicho material termoplástico disuelto en un disolvente y evaporando dicho disolvente.

10 21ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 18ª, 19ª o 20ª, caracterizadas porque dichos materiales termofraguado y termoplástico contienen grupos reactivos que reactivan químicamente para pegarse a dichos materiales termofraguado y termoplástico.

15 22ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18ª a 21ª, caracterizadas porque dicho soporte es un soporte de vidrio.

20 23ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizadas porque la adhesión de dicha hoja preformada a dicha capa de plástico o de vidrio con dicho material termoplástico de la hoja.

25 24ª.- Mejoras en los laminados para vidriados



1 transparentes, de acuerdo con la reivindicación 23ª, ca-  
racterizadas porque dicho material termoplástico no es -  
pegajoso a la temperatura ambiente y es capaz de adherir-  
se al vidrio a temperaturas moderadamente elevadas, e in-  
5 cluyendo el calentamiento de dicha capa a una temperatura  
de alrededor de 40 grados centígrados o más, y la aplica-  
ción de dicha capa calentada con la hoja preformada y la  
adherencia de la misma a dicha capa mediante presión.

25ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
10 transparentes, de acuerdo con la reivindicación 24ª, ca-  
racterizadas porque dicha hoja es calentada a una tempe-  
ratura de alrededor de 50 hasta alrededor de 80 grados -  
centígrados.

26ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
15 transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las rei-  
vindicaciones 23ª a 25ª, caracterizadas porque incluye el  
pegado firme de dicha hoja preformada a dicha capa some-  
tiendo el laminado de la misma a condiciones de autocla-  
ve.

20 27ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 9ª o  
10ª, caracterizadas porque las superficies de dichos mate-  
riales termoplásticos se adhieren a una capa que comprende  
dicho laminado.


25 28ª.- Mejoras en los laminados para vidriados

109

1 transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones prece  
dentes, caracterizadas porque dichas hojas de acuerdo -  
con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes  
en las que dicho material termoplástico incluye un agen-  
5 te nivelador o un promotor de adherencia o una mezcla de  
los mismos.

29ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones prece  
dentes, caracterizadas porque comprende el poner en con-  
10 tacto de superficie con una superficie de una lámina de  
una hoja presentada hacia una superficie de dicha lámina  
comprende un material polimérico termoplástico que tiene  
características de superficie libre de pegajosidad a tem  
peratura ambiente, pero que tiene características de su-  
15 perficie adhesiva con relación a la citada superficie de  
la lámina a una temperatura por encima de la temperatura  
ambiente, comprendiendo la capa de superficie del otro -  
lado de la hoja un material polimérico termofraguado que  
tiene características altamente desarrolladas de memoria  
20 plástica, y calentando la hoja mientras está en contacto  
de superficie con dicha lámina.

30ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones prece  
dentes, caracterizadas porque comprende un sustrato y una  
25 hoja de capas múltiples preformada, siendo presentada -



1 una capa de superficie de dicha hoja hacia y adhesivamen  
te pegada con dicho sustrato y comprendiendo un material  
polimérico termoplástico que tiene características de su  
5 perficie libre de pegajosidad a la temperatura ambiente,  
pero que tiene características de superficie adhesiva con  
relación a dicho sustrato a una temperatura de laminación  
por encima de la temperatura ambiente, y siendo presenta-  
da la capa de superficie de dicha hoja alejada del sustra-  
to que comprende un material polimérico termofraguado que  
10 tiene altas características de memoria plástica.

31ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 30ª, ca-  
racterizadas porque la superficie de la otra capa de su-  
perficie citada de la hoja se expone y manifiesta unas --  
15 propiedades antilacerantes y autocurativas.

32ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 30ª, ca-  
racterizadas porque la capa de superficie que comprende  
dicho material polimérico termofraguado tiene adherida a  
20 la misma una capa de superficie que comprende dicho mate-  
rial termoplástico.

33ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones prece-  
dentes, caracterizadas porque un poliuretano termoplásti-  
co amorfo altamente, capaz de ser formado en una película  
25


Rg

1 altamente transparente que comprende el producto de la -  
reacción de uno o más de los siguientes diisocianatos -  
alifáticos, un diisocianato alicíclico de cadena ramifi-  
cada, un diisocianato alicíclico no ramificado y un dii-  
5 socianato no cíclico de cadena ramificada, y un diol de  
poliester de cadena ramificada y un diol de poliester de  
cadena ramificada, o una mezcla de los mismos; y en el -  
que cuando el reactante comprende del 85 al 100 por cien-  
to de dicho diisocianato alicíclico no ramificado y el -  
10 reactante comprende dicho diol de poliester, y entonces  
dicho diol de poliester se prepara de por lo menos dos -  
dioles distintos que dan como resultado la ramificación  
de cadena en dicho diol de poliester.

34<sup>a</sup>.- Mejoras en los laminados para vidriados  
15 transparentes, de acuerdo con la reivindicación 33<sup>a</sup>, ca-  
racterizadas porque dicho reactante incluye un diol de  
poliester preparado de por lo menos dos dioles distintos,  
por lo menos uno de los cuales es alifático y/o ramifi-  
cado.

20 35<sup>a</sup>.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 34<sup>a</sup>, ca-  
racterizadas porque dicho diol es un diol no cíclico ra-  
mificado.

25 36<sup>a</sup>.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 33<sup>a</sup>, ca-



1 racterizadas porque dicho diisocianato se selecciona de  
entre el grupo que comprende: 1,6-hexanediisocianato;  
2,2,4 y 2,4,4-trimetil-1,6-hexadiisocianato; 1,3-bis  
(isocianatometil) benceno; bis (4-isocianatociclohexil)  
5 metano; bis (3-metil-4-isocianatociclohexil) metano;  
2,2-bis (4-isocianatociclohexil) propano y 3-isocianato-  
metil-5,5-trimetilciclohexilisocianato; y en el que -  
dicho diol de poliéster se prepara haciendo reaccionar  
uno o más de los siguientes diácidos: ácido malónico,  
10 ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido  
subérico y ácido sobácico; con uno o más de los siguien-  
tes dioles: 1,2-etanediol; 1,2-propanediol; 1,3-prope-  
nediol; 1,2-butanediol; 1,3-butanediol, 1,4-butanediol;  
2,2-dimetil-1,3-propanediol; 1,6-hexanediol; 2,2-trimetil-  
15 1,3-pentanediol dietileno glicol, trietileno glicol; po-  
lietilenoglicol, sipropileno glicol, tripropileno glicol;  
polipropileno glicol y 2,2-bis (4-hidroxiciclohexil) pro-  
pano; y en el que dicho diol de poliéster de cadena ra-  
mificada se prepara a partir de óxido de etileno, 1,2-  
20 propileno óxido o tetrahidrofuran.

37ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 33ª, ca-  
racterizadas porque comprende un poliuretano preparado  
mediante la reacción de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-  
25 ciclohexilisocianato con un poliéster lineal preparado de

1 1,2-propano diol y 1,2-propileno óxido.

38ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 33ª, caracterizadas porque comprende un poliuretano preparado -  
5 mediante la reacción de bis-(4-isocianatociclohexil) metano con un poliéster lineal preparado mediante la reacción de ácido adípico con 1,6-hexanediol, 2,2-dimetil-1,3-propanediol y 1,2-propanediol.

39ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 33ª, caracterizadas porque comprende un poliuretano preparado -  
10 mediante la reacción de bis (4-isocianatociclohexil) metano, y 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato con un poliéster preparado mediante la reacción de  
15 ácido adípico y ácido sebácico con E-caprolactona, 2,2-dimetil-1,3-propanediol y 1,4-butanediol.

40ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la anterior reivindicación 39ª, caracterizadas porque el poliuretano tiene un peso  
20 molecular que exceda de 40.000 - 50.000.

41ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 33ª a 40ª, caracterizadas porque el poliuretano tiene un peso molecular de cada uno de dichos dioles  
25 de poliéster y dichos dioles de poliéster está dentro de

Rg

1 la escala que va desde alrededor de 500 hasta alrededor de 4000.

5 42ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 41ª, caracterizadas porque dicho peso molecular se encuentra dentro de la gama desde alrededor de 1000 hasta alrededor de 2000.

10 43ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 33ª a 42ª, caracterizadas porque la relación  $\text{NCO/OH}$  de los reactantes no es mayor de 1.

15 44ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la anterior reivindicación 43ª, caracterizadas porque dicha relación es desde alrededor de 0,8 hasta alrededor de 0,9.

20 45ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 33ª a 44ª, caracterizadas porque la solución que tiene una viscosidad no mayor de alrededor de 100 cp. a la temperatura ambiente que tiene disuelto en la misma un poliuretano normalmente sólido, comprende el disolvente para dicho poliuretano, disolvente de baja ebullición e incluyendo también dicha solución un agente de control de la evaporación y la viscosidad que es un no disolvente para el poliuretano, pero que es miscible en

25

Rg

1 dicha solución y tiene un alto punto de ebullición.

46ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 45ª, caracterizadas porque la solución incluye también un material de punto intermedio de ebullición que es miscible -  
5 en dicha solución y que no es disolvente para el poliuretano, pero que es capaz de hinchar el mismo.

47ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 45ª, caracterizadas porque el disolvente es el tetrahidrofuran  
10 y dicho agente de control es el xileno.

48ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 46ª ó 47ª, caracterizadas porque la solución incluye metilcelulosa  
15 y acetona como material con punto medio de ebullición.

49ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 45ª a 48ª, caracterizadas porque las porciones no sólidas de la solución están presentes en cantidades que son aproximadamente iguales.  
20

50ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 45ª a 49ª, caracterizadas porque dicha viscosidad no es más alta de unos 50-60 cp.

25 51ª.- Mejoras en los laminados para vidriados

Re

1 transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 33ª a 44ª, caracterizadas porque la forma -  
de película flexible es transparente.

5 52ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque se dispone -  
de una película termoplástica flexible sólida para uso en el laminado de vidriados que comprende verter una solu-  
ción líquida de resina termoplástica sobre un sustrato no  
10 vil para formar sobre el mismo una película líquida, comprendiendo dicha solución un disolvente de baja abullición para dicha resina y acelerando la evaporación de dicho disolvente sometiendo dicha película al calor, controlando la velocidad de evaporación de dicho disolvente,  
15 con lo que evita la formación de defectos en la película, incluyendo en dicha solución un material de alta abullición que no es disolvente para dicho termoplástico, pero que es miscible en dicha solución, y evaporando de dicha película sustancialmente todo el disolvente citado y dicho  
20 material de alta ebullición, con lo que se forma la citada película sólida.

25 53ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 52ª, caracterizadas porque dicha solución incluye también un material de punto medio de ebullición que es miscible en -

Reg

1 dicha solución y que no es disolvente para dicha resina,  
pero que es capaz de hincharla, y evaporando sustancial-  
mente la totalidad de dicho material de dicha película.

5 54ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 52ª ó  
53ª, caracterizadas porque dicho material termoplástico  
es poliuretano capaz de ser formado en forma de película  
sólida transparente.

10 55ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las rei-  
vindicaciones 52ª a 54ª, caracterizadas porque los consti-  
tuyentes no sólidos de dicha solución se encuentran pre-  
sentes en cantidades tales que la viscosidad de la solu-  
ción a la temperatura ambiente no sea superior a los 100  
15 cp.

56ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación anterior  
55ª, que dicha viscosidad no es mayor de alrededor de 50-  
60 cp.

20 57ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con cualquiera de las reivindi-  
caciones 52ª a 56ª, caracterizadas porque dicha resina es  
el poliuretano de una de una cualquiera de las reivindica-  
ciones 33ª a 44ª.

25 58ª.- Mejoras en los laminados para vidriados

Rg

1 transparentes, de acuerdo con la reivindicación 57ª, ca-  
racterizadas porque el disolvente de dicho poliuretano -  
es el tetrahidrofuran y dicho material de alta abullición  
es el xileno.

5 59ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 58ª, ca-  
racterizadas porque incluye metiletilquetona.

10 60ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con las reivindicaciones 52ª -  
hasta 59ª, caracterizadas porque dicha película se ha ni-  
velado dentro del plazo de alrededor de 60 segundos a con-  
tar desde el momento en que fué vertida.

15 61ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con la reivindicación 60ª, ca-  
racterizadas porque dicha película líquida se nivela den-  
tro de los 30 segundos siguientes a verterla.

20 62ª.- Mejoras en los laminados para vidriados  
transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1ª a 8ª, caracterizadas porque comprende -  
una hoja que adherida dicha hoja a dicha superficie de -  
vidrio por medio de dicho material termoplástico, siendo  
expuesta la otra superficie de dicha capa de vidrio y di-  
cho material termofraguado, estando dicha hoja sobre la  
25 superficie de la capa de vidrio que mira hacia el inte-  
rior de un vehículo.

*Ry*

1                   63ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 62ª, caracterizadas porque el espesor de dicho material termoplástico es de por lo menos 0,5 milímetros.

5                   64ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con la reivindicación 63ª, caracterizadas porque el espesor de dicha hoja no es mayor de alrededor de 1 milímetro.

10                   65ª.- Mejoras en los laminados para vidriados transparentes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 62ª a 64ª, caracterizadas porque dicho material termoplástico es poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 33ª a 44ª.

15                   66ª.- MEJORAS EN LOS LAMINADOS PARA VIDRIADOS TRANSPARENTES.

                  Según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que consta de sesenta y cuatro páginas mecanografiadas y dibujos.

20                   Madrid, 1 Julio 1977

Francisco Javier Plaza  
P. P.



25



Fig.1.

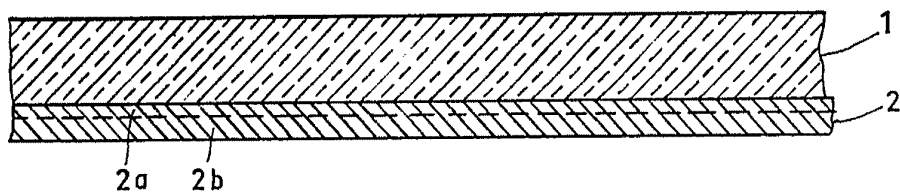
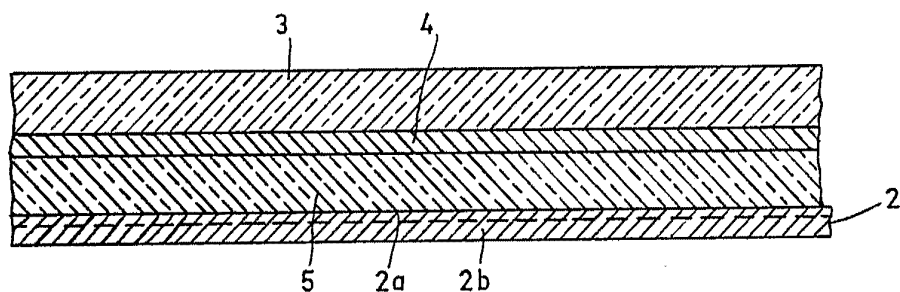


Fig.2.



- 1 JUL. 1977

Escala variable

Francisco Javier Plaza

P. P.