

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 618**

51 Int. Cl.:

**B32B 17/10** (2006.01)

**C03C 27/12** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08L 29/14** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2007 E 07798349 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2040918**

54 Título: **Capas intermedias que comprenden sílice pirogénica modificada**

30 Prioridad:

**10.06.2006 US 423435**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.01.2014**

73 Titular/es:

**SOLUTIA INC. (100.0%)  
575 Maryville Centre Drive  
St. Louis, Missouri 63141, US**

72 Inventor/es:

**YUAN, PING**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 436 618 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Capas intermedias que comprenden sílice pirogénica modificada

**Campo de la invención**

5 La presente invención está en el campo de las capas intermedias de panel de acristalamiento de capa múltiple y, más específicamente, la presente invención está en el campo de las capas intermedias de panel de acristalamiento de capa múltiple que comprenden composiciones poliméricas modificadas.

**Antecedentes**

10 El poli(vinilbutiral) (PVB) se usa comúnmente en la fabricación de láminas poliméricas que se pueden usar como capas intermedias en estratificados que transmiten luz tales como vidrio de seguridad o estratificados poliméricos. Los vidrios de seguridad se refieren a menudo a un estratificado transparente que comprende una lámina de poli(vinilbutiral) plastificada dispuesta entre dos láminas de vidrio. El vidrio de seguridad se usa a menudo para proporcionar una barrera transparente en aberturas arquitectónicas o de automóviles. Su principal función es absorber energía, tal como la provocada por un golpe de un objeto, sin permitir la penetración a través de la abertura o la dispersión de esquirlas de vidrio, minimizando de este modo el daño o lesión a los objetos o personas dentro de un área cerrada. El vidrio de seguridad se puede usar también para proporcionar otros efectos beneficiosos, tales como atenuar el ruido acústico, reducir la transmisión de luz UV y/o IR, y/o mejorar el aspecto y el atractivo estético de las aberturas de ventanas.

15 Las capas intermedias que son particularmente útiles en aplicaciones en las que se desea la atenuación del ruido se formulan a veces para que tengan una relativamente baja temperatura de transición vítrea. Debido a los cambios de composición que se emplean típicamente para llegar a una baja temperatura de transición vítrea, sin embargo, las capas intermedias pueden tener a menudo un módulo de tracción que es menor del deseable, haciendo la capa intermedia inapropiada o indeseable para su uso en algunas aplicaciones.

20 Entre las distintas técnicas que se han empleado para superar este problema está la modificación de uno o más de los componentes de la capa intermedia que tienen una baja temperatura de transición vítrea.

25 Lo que se necesita en la técnica son capas intermedias que se formulan para permitir el fácil manejo de la capa intermedia manteniendo las cualidades de atenuación del sonido en aplicaciones de acristalamiento de capa múltiple en las que se desea la supresión del ruido y otras aplicaciones.

30 La patente de EE.UU. 5.665.803 describe una composición termoplástica extruible en masa fundida que incluye un polímero termoplástico y un sistema aditivo mejorado. En una realización, la composición termoplástica extruible en masa fundida incluye una poliolefina termoplástica y un sistema aditivo mejorado compuesto de un primer componente y un segundo componente, en el que (A) el primer componente es un polisiloxano sustituido con alquilo definido que tiene un peso molecular promedio numérico de alrededor de 3.000 a alrededor de 36.000 y que está presente en una cantidad de alrededor de 0,01 a alrededor de 3 por ciento en peso, basado en la cantidad de poliolefina termoplástica; y (B) el segundo componente es una sílice pirogénica hidrófoba, en la que la relación en peso del primer componente al segundo componente está en el intervalo de alrededor de 10 a alrededor de 70. Según la patente, la composición da, por extrusión en masa fundida, bandas no tejidas que tienen resistencias a la tracción significativamente incrementadas cuando se compara con las bandas no tejidas preparadas de la poliolefina termoplástica sola.

35 La patente de EE.UU. 6.750.285 describe una composición adhesiva que es transparente, flexible, y está desprovista de aditivos no polares y comprende moléculas que son polares y partículas que tienen una superficie lipofílica. Las partículas pueden ser sílice pirogénica convertida con alquilo, superficies revestidas con polímero poroso, o polímero de estireno/divinilbenceno. Las partículas absorben aceites no polares o lubricantes que previenen la adhesión entre medio imprimible y la capa adhesiva de la película. La composición es para proporcionar una solución general para substratos aceitosos o lubricados o áreas impresas.

40 La solicitud de patente alemana 197 56 274 describe una película que contiene plastificante que comprende poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados y dióxido de silicio amorfo como capa intermedia en vidrio de seguridad estratificado.

45 La solicitud de patente europea 0 227 633 describe una capa intermedia de resina de poli(vinilbutiral) que contiene una mezcla compatible de aditivos dispersos en ella que le proporcionan propiedades de resistencia al fuego, comprendiendo dicha mezcla una mezcla plastificante de a) un componente de carbonización, tal como un fosfato orgánico, y un agente de eliminación de oxígeno, tal como un fosfito orgánico, en la que el agente de carbonización es el principal constituyente; b) un agente de nucleación tal como sílice pirogénica para dispersar los productos de la descomposición del fuego de la capa intermedia; y c) una resina de unión termoreactiva tal como resina de silicona.

50 La patente de EE.UU. 2.725.320 describe un método para formar láminas de vidrio estratificado termocurvas preparatorias para estratificar dichas láminas en lados opuestos de una capa intermedia de material de

5 estratificación termoplástico, que comprende las etapas de pulverizar un revestimiento uniforme ligero de una suspensión líquida de un material refractario finamente dividido, que se unirá ópticamente con el material de estratificación termoplástico, sobre la cara interna de por lo menos una de un par de láminas de vidrio plano previamente al doblado, y aplicar la capa intermedia plástica a láminas de vidrio doblado sin retirada previa del material refractario finamente dividido.

10 La presente invención incluye capas intermedias de polímero que se usan en paneles de acristalamiento de capa múltiple. Las capas intermedias de la presente invención comprenden un polímero termoplástico, un plastificante, y una sílice pirogénica que ha sido modificada para impartir carácter hidrófobo. Las capas intermedias que incorporan tales componentes tienen módulo de tracción mejorado, resistencia a la humedad, rendimiento de fluencia, efecto anticorrosión, adhesión de vidrio, y son bien apropiadas para varias aplicaciones, que incluyen, pero no están limitadas a, aplicaciones acústicas.

15 Más específicamente, la invención proporciona una capa intermedia para uso en un acristalamiento de capa múltiple, que comprende; una lámina polimérica que comprende: poli(vinilbutiral); plastificante; y, sílice pirogénica, en la que dicha sílice pirogénica está alquilada y en la que dicha capa intermedia comprende una lámina polimérica que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 40°C. La invención también proporciona un panel de vidrio de capa múltiple que comprende una capa intermedia, en el que dicha capa intermedia comprende; un polímero termoplástico; y, sílice pirogénica, en el que dicha sílice pirogénica está alquilada.

#### Descripción detallada

20 La presente invención implica agentes de sílice pirogénica y su uso como capas intermedias y paneles de acristalamiento de capa múltiple que comprenden esas capas intermedias. Tal como se usa aquí, una "capa intermedia de acristalamiento de capa múltiple" quiere decir una capa intermedia que se puede usar en un acristalamiento que tiene más de una capa, por ejemplo, dos hojas de vidrio con una capa intermedia entre ellas. Las capas intermedias pueden consistir en una sola capa de polímero o múltiples capas combinadas. Los paneles de acristalamiento se pueden usar, por ejemplo, en parabrisas de automóviles y en aplicaciones arquitectónicas.

25 Como se describe aquí, la sílice pirogénica modificada se incorpora en láminas poliméricas que son útiles como capas intermedias – o como capas dentro de capas intermedias – para su uso en aplicaciones de paneles de acristalamiento de capa múltiple. Como se describirá con detalle a continuación, las láminas poliméricas de la presente invención pueden comprender cualquier polímero termoplástico apropiado, y, en realizaciones preferidas, láminas poliméricas que comprenden poli(vinilbutiral).

30 En varias realizaciones de la presente invención, la sílice pirogénica modificada está dispersa en una lámina polimérica que está incorporada en una capa intermedia. En estas realizaciones, la capa intermedia puede comprender solo la única lámina polimérica o puede ser una capa intermedia de capa múltiple que comprende la lámina polimérica. Las realizaciones en las que se usan capas intermedias de capa múltiple incluyen aquellas que son conocidas en la técnica, e incluyen, por ejemplo y sin limitación, capas intermedias que tienen dos o más láminas poliméricas estratificadas conjuntamente para formar una sola capa intermedia, e capas intermedias que tienen una o más láminas poliméricas estratificadas conjuntamente con una o más películas poliméricas, que se describirán con detalle a continuación. En cualquiera de estas realizaciones, la sílice pirogénica modificada puede estar dispuesta en una o más de las capas de lámina polimérica, y las distintas capas pueden ser iguales o diferentes.

40 Las construcciones de capa intermedia de capa múltiple ejemplares incluyen las siguientes:

$$(lámina polimérica)_n$$

$$(lámina polimérica/película polimérica/lámina polimérica)_p$$

en las que n es de 1 a 10 y, en varias realizaciones, es menos de 5, y p es de 1 a 5, y, en varias realizaciones es menos de 3.

45 Las capas intermedias de la presente invención se pueden incorporar en paneles de acristalamiento de capa múltiple, y, en varias realizaciones, se incorporan entre dos capas de vidrio. Las aplicaciones de tales construcciones incluyen parabrisas de automóviles y vidrios arquitectónicos, entre otras.

50 En varias realizaciones de la presente invención, las capas intermedias que comprenden sílice pirogénica modificada se usan en bicapas. Tal como se usa aquí, una bicapa es una construcción de capa múltiple que tiene un sustrato rígido, tal como vidrio o acrílico, con una capa intermedia dispuesta sobre él. Una construcción bicapa típica es: (vidrio)/(lámina polimérica)/(película polimérica). Las construcciones de bicapa incluyen, por ejemplo, y sin limitación:

$$(\text{Vidrio})//((\text{lámina polimérica})_n//(\text{película polimérica}))_g$$

$$(\text{Vidrio})//(\text{lámina polimérica})_n//(\text{película polimérica})$$

en las que h es de 1 a 10, y, en varias realizaciones es menos de 3, y g es de 1 a 5, y, en varias realizaciones, es menos de 3.

En una realización adicional, capas intermedias como las recién descritas se pueden añadir a un lado de un panel de acristalamiento de capa múltiple para actuar como escudo de esquirlas, por ejemplo y sin limitación:

- 5 (panel de acristalamiento de capa múltiple)//((lámina polimérica)<sub>n</sub>//(película polimérica))<sub>g</sub>  
 (panel de acristalamiento de capa múltiple)//((lámina polimérica)<sub>n</sub>//(película polimérica))

en las que h es de 1 a 10, y, en varias realizaciones es menos de 3, y g es de 1 a 5, y, en varias realizaciones, es menos de 3.

- 10 La sílice pirogénica sin modificar convencional se forma típicamente usando hidrólisis a alta temperatura de clorosilanos en una llama de hidrógeno/oxígeno. Las partículas resultantes, que son aproximadamente esféricas y que comprende SiO<sub>2</sub> casi puro, se sinterizan conjuntamente para formar agregados ramificados, que, después de enfriar, se vuelven mecánicamente entrelazados para formar aglomeraciones. La sílice pirogénica producida de esta manera tendrá típicamente grupos hidroxilo presentes sobre la superficie de las partículas, que imparten un carácter hidrófilo a la sílice pirogénica.

- 15 La sílice pirogénica de la presente invención se modifica a partir de la sílice pirogénica convencional para impartir un carácter hidrófobo a las partículas agregadas. La modificación puede comprender usar cualquier medio apropiado o reacción química para reemplazar grupos hidroxilo sobre la superficie de la sílice pirogénica apropiada con compuestos alquílicos. En varias realizaciones de la presente invención, silanos tales como dimetildiclorosilano y hexametildisilazano, o fluidos de silicona, se hacen reaccionar con sílice pirogénica para formar una sílice pirogénica modificada que tiene grupos metilo substituidos en lugar de grupos hidroxilo en la superficie de las partículas agregadas. La sílice pirogénica metilada resultante tiene un carácter hidrófobo, que, cuando se usa en una lámina polimérica, mejora el módulo de tracción sin incrementar inaceptablemente la turbidez o amarillez de las láminas poliméricas. En otras realizaciones, los grupos hidroxilo se pueden substituir por otros grupos alquilo. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, sin limitación, metilo, etilo, propilo, bencilo, y pentilo.

- 20 El contenido de carbono total de la sílice pirogénica modificada, en base a peso por peso, puede ser por lo menos 0,2, por lo menos 0,5, o por lo menos 0,8 o 0,2-1,0, o 0,5-1,0. La longitud media del agregado puede ser, por ejemplo, 0,1-1,0 micrómetros, 0,1-0,5 micrómetros, o de 0,15 a 0,35 micrómetros. La sílice pirogénica modificada está comercialmente disponible de, por ejemplo, Cabot Corporation (Bellerica Massachusetts) como CAB-O-SIL TS-610.

- 30 La sílice pirogénica modificada de la presente invención se puede añadir a una masa fundida de polímero, según sea apropiado, para producir una lámina polimérica que comprende la sílice pirogénica. En varias realizaciones, la sílice pirogénica modificada de la presente invención se incorpora en una masa fundida de polímero de 0,1 a 10 partes por cien partes de resina ("partes por cien partes de resina" o phr), de 0,1 a 15 phr, o de 5 a 10 phr. Se pueden usar otras cantidades, según sea apropiado, para conseguir el resultado deseado.

- 35 En varias realizaciones de la presente invención, la sílice pirogénica modificada se incorpora en las concentraciones dadas anteriormente y se incorpora plastificante en la masa fundida polimérica en 15-75 o de 20 a 60 phr, en cualquier combinación con los intervalos dados para la sílice pirogénica.

- 40 En varias realizaciones, láminas poliméricas de la presente invención que comprenden la sílice pirogénica modificada descrita anteriormente pueden tener una temperatura de transición vítrea de menos de 40°C, menos de 35°C, o menos de 30°C.

- 45 En realizaciones adicionales de la presente invención, las láminas poliméricas que tienen sílice pirogénica modificada tienen rendimiento de fluencia mejorado a altas temperaturas debido a las estructuras de red construidas entre la sílice y poli(vinilbutiral). Además, los estratificados hechos con láminas poliméricas de la presente invención tienen resistencia a la humedad mejorada debido al carácter hidrófobo de la sílice pirogénica modificada. Además, las láminas poliméricas que incorporan sílice pirogénica modificada tienen adhesión mejorada al vidrio.

- 50 En varias realizaciones, las láminas poliméricas de la presente invención que comprenden la sílice pirogénica modificada descrita anteriormente pueden tener un módulo de tracción de por lo menos 8 megapascales, 10 megapascales, o 12 megapascales, y estos módulos de tracción se pueden combinar con cualquiera de los valores dados anteriormente para la temperatura de transición vítrea para formar varias realizaciones. Las láminas poliméricas de la presente invención pueden tener también una turbidez por debajo de 1% y un valor de amarillez que no ha cambiado con relación a una lámina equivalente que carece de sílice pirogénica modificada.

#### **Película polimérica**

Tal como se usa aquí, una "película polimérica" quiere decir una capa polimérica rígida y relativamente fina que funciona como capa de mejora del rendimiento. Las películas poliméricas difieren de las láminas poliméricas, tal

como su usa aquí, en que las películas poliméricas no proporcionan ellas mismas la necesaria resistencia a la penetración y las propiedades de retención de vidrio en una estructura de acristalamiento de capa múltiple, sino que en su lugar proporcionan mejoras de rendimiento, tales como carácter de absorción de infrarrojos. El poli(tereftalato de etileno) se usa lo más comúnmente como película polimérica.

5 En varias realizaciones, la capa de película polimérica tiene un grosor de 0,013 mm a 0,20 mm, preferentemente de 0,025 mm a 0,1 mm, o de 0,04 a 0,06 mm. La capa de película polimérica puede opcionalmente estar tratada en su superficie o revestida para mejorar una o más propiedades, tales como adhesión o reflexión de la radiación infrarroja. Estas capas de rendimiento funcional incluyen, por ejemplo, una pila multicapa para reflejar la radiación solar infrarroja y transmitir la luz visible cuando se expone a la luz solar. Esta pila multicapa es conocida en la técnica (véase, por ejemplo, el documento WO 88/01230 y la patente de EE.UU. 4.799.745) y puede comprender, por ejemplo, una o más capas metálicas de grosor de Angstroms y una o más (por ejemplo dos) capas dieléctricas ópticamente cooperantes depositadas secuencialmente. Como se sabe también, (véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.017.661 y 4.786.783), la(s) capa(s) metálica(s) puede(n) opcionalmente ser calentada(s) por resistencia eléctrica para descongelar o desempañar cualquier capa de vidrio asociada.

15 Un tipo adicional de película polimérica que se puede usar con la presente invención, que se describe en la patente de EE.UU. 6.797.396, comprende una multitud de capas no metálicas que funcionan para reflejar radiación infrarroja sin crear la interferencia que puede ser provocada por capas metálicas.

20 La capa de película polimérica, en algunas realizaciones, es ópticamente transparente (es decir, los objetos adyacentes a un lado de la capa se puede ver confortablemente por el ojo de un observador particular que mira a través de la capa desde el otro lado), y usualmente tiene un mayor, en algunas realizaciones significativamente mayor, módulo de tracción sin tener en cuenta la composición que el de cualquier lámina polimérica adyacente. En varias realizaciones, la capa de película polimérica comprende un material termoplástico. Entre los materiales termoplásticos que tienen propiedades apropiadas están náilones, poliuretanos, acrílicos, policarbonatos, poliolefinas tales como polipropileno, acetatos y triacetatos de celulosa, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo y similares. En varias realizaciones, la capa de película polimérica comprende materiales tales como películas termoplásticas re-estiradas que tienen las propiedades citadas, que incluyen poliésteres, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de etileno)glicol (PETG). En varias realizaciones, se usa poli(tereftalato de etileno), y en varias realizaciones, el poli(tereftalato de etileno) ha sido biaxialmente estirado para mejorar la resistencia, y ha sido estabilizado térmicamente para proporcionar bajas características de contracción cuando se somete a elevadas temperaturas (por ejemplo, menos de 2% de contracción en ambas direcciones después de 30 minutos a 150°C).

25 Se describen varias técnicas de revestimiento y tratamiento de superficies para película de poli(tereftalato de etileno) que se pueden usar con la presente invención en la solicitud europea publicada No. 0157030. Las películas poliméricas de la presente invención pueden incluir también un revestimiento duro y/o una capa antiempañamiento, como es sabido en la técnica.

### 35 **Lámina polimérica**

La siguiente sección describe los distintos materiales, tales como poli(vinilbutiral), que se pueden usar para formar láminas poliméricas de la presente invención que comprenden la sílice pirogénica modificada descrita aquí en otra parte.

40 Tal como se usa aquí, una "lámina polimérica" quiere decir una composición de polímero termoplástico preparada por cualquier método apropiado en forma de una capa delgada que es apropiada sola, o en pilas de más de una capa, para uso como una capa intermedia que proporciona adecuada resistencia a la penetración y propiedades de retención de vidrio para paneles de acristalamiento estratificados. El poli(vinilbutiral) plastificado se usa lo más comúnmente para formar láminas poliméricas.

45 Tal como se usa aquí, "resina" se refiere al componente polimérico (por ejemplo, poli(vinilbutiral)) que se retira de la mezcla que resulta de la catálisis ácida y subsecuente neutralización de los precursores poliméricos. La resina generalmente tendrá otros componentes además del polímero, tales como acetatos, sales, y alcoholes. Tal como se usa aquí "masa fundida" se refiere a una mezcla fundida de resina con un plastificante y, opcionalmente, otros aditivos.

50 Las láminas poliméricas de la presente invención pueden comprender cualquier polímero apropiado, y, en una realización preferida, como se ejemplifica anteriormente, la lámina polimérica comprende poli(vinilbutiral). En cualquiera de las realizaciones de la presente invención dadas aquí que comprenden poli(vinilbutiral) como componente polimérico de la lámina polimérica, se incluye otra realización en la que el componente polimérico consiste en o consiste esencialmente en poli(vinilbutiral). En estas realizaciones, cualquiera de las variaciones de aditivos, incluyendo plastificantes, descritos aquí se pueden usar con la lámina polimérica que tiene un polímero que consiste en o consiste esencialmente en poli(vinilbutiral).

55 En una realización, la lámina polimérica comprende un polímero basado en poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetalizados. En otra realización, la lámina polimérica comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste

5 en poli(vinilbutiral), poli(cloruro de vinilo), poli(etileno-co-acetato de vinilo), poli(etileno-co-acrilato de etilo), ionómeros de copolímero de etileno/ácido (met)acrílico parcialmente neutralizado (tal como Surlyn® de DuPont), polietileno, copolímeros de polietileno, poliuretano, o poli(tereftalato de ciclohexanodimetileno-co-tereftalato de etileno) copoliéster. En varias realizaciones, la lámina polimérica comprende poli(vinilbutiral), poliuretano, poli(cloruro de vinilo), poli(etileno-acetato de vinilo), o sus combinaciones. En realizaciones adicionales la lámina polimérica comprende poli(vinilbutiral) y uno más de otros polímeros. Se pueden usar también otros polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea apropiada. En cualquiera de las presentes secciones en las que los intervalos, valores y/o métodos preferidos se dan específicamente para poli(vinilbutiral) (por ejemplo, y sin limitación, para plastificantes, porcentajes de componentes, grosores, y aditivos de mejora de las características), esos intervalos valen también, cuando son aplicables, para los otros polímeros y mezclas poliméricas descritas aquí como componentes útiles en láminas poliméricas.

15 Para realizaciones que comprenden poli(vinilbutiral), el poli(vinilbutiral) se puede producir por conocidos procedimientos de acetalización, como son conocidos por los expertos en la técnica (véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 2.282.057 y 2.282.026). En una realización, se puede usar el método disolvente descrito en Vinyl Acetal Polymers, en Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edition, volumen 8, páginas 381-399, por B.E. Wade (2003). En otra realización, se puede usar el método acuoso descrito aquí. El poli(vinilbutiral) está comercialmente disponible en varias formas de, por ejemplo, Solutia Inc., St. Louis, Missouri como resina Butvar™.

20 En varias realizaciones, la resina de lámina polimérica que comprende poli(vinilbutiral) comprende de 10 a 35 por ciento en peso (% en peso) de grupos hidroxilo calculado como poli(alcohol vinílico), de 13 a 30% en peso de grupos hidroxilo calculado como poli(alcohol vinílico), o de 15 a 22% en peso de grupos hidroxilo calculado como poli(alcohol vinílico). La resina de lámina polimérica puede comprender también menos de 15% en peso de grupos éster residuales, 13% en peso, 11% en peso, 9% en peso, 7% en peso, 5% en peso, o menos de 3% en peso de grupos éster residuales calculados como poli(acetato de vinilo), siendo el resto un acetal, preferentemente butiraldehído acetal, pero incluyendo opcionalmente otros grupos acetal en una cantidad minoritaria, por ejemplo, un grupo 2-hexilhexanal (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.137.954).

25 En varias realizaciones, la lámina polimérica comprende poli(vinilbutiral) que tienen un peso molecular de por lo menos 30.000, 40.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 120.000, 250.000, o por lo menos 350.000 gramos por mol (g/mol o Daltons). Se pueden añadir también pequeñas cantidades de un dialdehído o trialdehído durante la etapa de acetalización para incrementar el peso molecular hasta por lo menos 350.000 g/mol (véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.902.464; 4.874.814; 4.814.529; y 4.654.179). Tal como se usa aquí, la expresión "peso molecular" quiere decir peso molecular promedio en peso.

35 Se pueden usar varios agentes de control de adhesión en láminas poliméricas de la presente invención, que incluyen acetato de sodio, acetato de potasio, y sales de magnesio. Las sales de magnesio que se pueden usar con estas realizaciones de la presente invención incluyen, pero no están limitadas a, aquellas descritas en la patente de EE.UU. 5.728.472, tales como salicilato de magnesio, nicotinato de magnesio, di-(2-aminobenzoato) de magnesio, di-(3-hidroxi-2-naftoato) de magnesio, y bis(2-etilbutirato) de magnesio (Chemical Abstracts número 79992-76-0). En varias realizaciones de la presente invención la sal de magnesio es bis(2-etilbutirato) de magnesio.

40 Otros aditivos se pueden incorporar en la lámina polimérica para mejorar su rendimiento en un producto final. Tales aditivos incluyen, pero no están limitados a, colorantes, pigmentos, estabilizantes (por ejemplo, estabilizantes de ultravioleta), antioxidantes, agentes antibloqueo, absorbentes de IR adicionales, retardantes de la llama, combinaciones de los aditivos precedentes, y similares, como son conocidos en la técnica.

45 En varias realizaciones de láminas poliméricas de la presente invención, las láminas poliméricas pueden comprender de 20 a 60, de 25 a 60, de 20 a 80, de 10 a 70, o de 10 a 100 partes de plastificante phr. Por supuesto se pueden usar otras cantidades como es apropiado para la aplicación particular. En algunas realizaciones, el plastificante tiene un segmento hidrocarbonado de menos de 20, menos de 15, menos de 12, o menos de 10 átomos de carbono. La cantidad de plastificante se puede ajustar para afectar a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la lámina de poli(vinilbutiral). En general, se añaden cantidades más altas de plastificante para disminuir la  $T_g$ .

50 Se puede añadir cualquier plastificante apropiado a las resinas poliméricas de la presente invención para formar las láminas poliméricas. Los plastificantes usados en las láminas poliméricas de la presente invención pueden incluir ésteres de un ácido polibásico o un alcohol polihidroxilado, entre otros. Los plastificantes apropiados incluyen, por ejemplo, di-(2-etilbutirato) de trietilenglicol, di-(2-etilhexanoato) de trietilenglicol, diheptanoato de trietilenglicol, diheptanoato de tetraetilenglicol, adipato de dihexilo, adipato de dioctilo, ciclohexiladipato de hexilo, mezclas de adipatos de heptilo y nonilo, adipato de diisononilo, adipato de heptilnonilo, sebacato de dibutilo, plastificantes poliméricos tales como las resinas alquídicas sebácicas modificadas con aceite, mezclas de fosfatos y adipatos tales como las descritas en la patente de EE.UU. No. 3.841.890, adipatos tales como los descritos en la patente de EE.UU. No. 4.144.217, y mezclas y combinaciones de los precedentes. Otros plastificantes que se pueden usar son adipatos mixtos preparados de alcoholes alquídicos de  $C_4$  a  $C_9$  y alcoholes cíclicos de  $C_4$  a  $C_{10}$ , como se describe en la patente de EE.UU. No. 5.013.779, y ésteres de adipato de  $C_6$  a  $C_8$ , tales como adipato de hexilo. En varias realizaciones, el plastificante usado es adipato de dihexilo y/o di-2-etilhexanoato de trietilenglicol.

- 5 El polímero de poli(vinilbutiral), plastificante, y cualquier aditivo se puede procesar térmicamente y configurar en forma de lámina según métodos conocidos por los de experiencia media en la técnica. Un método ejemplar de formar una lámina de poli(vinilbutiral) comprende extruir resina que comprende poli(vinilbutiral) fundido, plastificante, y aditivos forzando la masa fundida a través de una boquilla (por ejemplo, una boquilla que tiene una abertura que es sustancialmente mayor en una dimensión que en una dimensión perpendicular). Otro método ejemplar de formar una lámina de poli(vinilbutiral) comprende moldear una masa fundida de una boquilla sobre un rodillo, solidificar la resina, y retirar subsecuentemente la resina solidificada en forma de una lámina. En varias realizaciones, las láminas poliméricas pueden tener grosores de, por ejemplo, 0,1 a 2,5 milímetros, 0,2 a 2,0 milímetros, 0,25 a 1,75 milímetros, y 0,3 a 1,5 milímetros.
- 10 Para cada realización descrita anteriormente que comprende una capa de vidrio, existe otra realización, cuando sea apropiado, en la que se usa material de tipo de acristalamiento no de vidrio en lugar del vidrio. Los ejemplos de tales capas de acristalamiento incluyen plásticos rígidos que tienen una alta temperatura de transición vítrea, por ejemplo, por encima de 60°C o 70°C, por ejemplo policarbonatos y poli(metacrilatos de metilo), y específicamente aquellos que tienen de 1 a 3 átomos de carbono en el resto alquílico.
- 15 También están incluidas en la presente invención pilas o rollos de cualquiera de las láminas poliméricas y capas intermedias de la presente invención descritas aquí en cualquier combinación.
- La presente invención también incluye parabrisas, ventanas, y otros productos de acristalamiento acabados que comprenden cualquiera de las capas intermedias de la presente invención.
- 20 La presente invención incluye métodos para fabricar capas intermedias y paneles de acristalamiento que comprenden formar una capa intermedia o panel de acristalamiento de la presente invención usando cualquiera de las láminas poliméricas de la presente invención descritas aquí.
- Se describirán ahora para su uso con la presente invención varias características y técnicas de medida de láminas poliméricas y/o vidrio estratificado.
- 25 La transparencia del vidrio estratificado que comprende una lámina polimérica se puede determinar midiendo el valor de la turbidez, que es una cuantificación de la luz dispersada por una muestra en contraste con la luz incidente.
- El porcentaje de turbidez se puede medir según la siguiente técnica. Se puede usar un aparato para medir la cantidad de turbidez, un turbidímetro, modelo D25, que está disponible de Hunter Associates (Reston, VA) según la ASTM D1003-61 (Re-approved 1977)-Procedure A, usando iluminante C, con un ángulo de observación de 2 grados. En varias realizaciones de la presente invención, el porcentaje de turbidez es menor de 5%, menor de 3%, y menor de 1%.
- 30 Se puede medir la adhesión Pummel según la siguiente técnica, y en la que "pummel" se refiere aquí para cuantificar la adhesión de una lámina polimérica a vidrio, se usa la siguiente técnica para determinar el pummel. Se preparan muestras de estratificado de vidrio de dos capas con condiciones de estratificación en autoclave estándar. Los estratificados se enfrían hasta alrededor de -17°C (0°F) y se efectúa en ensayo de pummel manualmente con un martillo para romper el vidrio. Todo el vidrio roto que no se ha adherido a la lámina de poli(vinilbutiral) se retira a continuación, y la cantidad de vidrio que queda adherida a la lámina de poli(vinilbutiral) se compara visualmente con un conjunto de estándares. Los estándares corresponden a una escala en la que grados variables de vidrio permanecen adheridos a la lámina de poli(vinilbutiral). En particular, a un estándar pummel de cero, no queda vidrio adherido a la lámina de poli(vinilbutiral). A un estándar pummel de 10, el 100% del vidrio permanece adherido a la lámina de poli(vinilbutiral). Para paneles de vidrio estratificado de la presente invención, varias realizaciones tienen un pummel de por lo menos 3, por lo menos 5, por lo menos 8, por lo menos 9, o 10. Otras realizaciones tienen un pummel entre 8 y 10, inclusive.
- 35 El "índice de amarillez" de una lámina polimérica se puede medir según lo siguiente: se forman discos moldeados transparentes de lámina polimérica de 1 cm de grosor, que tienen superficies poliméricas lisas que son esencialmente planas y paralelas. El índice se mide según la ASTM método D 1925, "Standard Test Method for Yellowness Index of Plastics" de la transmitancia de luz espectrofotométrica en el espectro visible. Los valores se corrigen para 1 cm de grosor usando grosores de muestras medidas. En varias realizaciones de la presente invención, una lámina polimérica puede tener un índice de amarillez de 12 o menos, 10 o menos, u 8 o menos.
- 40 La transmitancia visible se puede cuantificar usando un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR tal como el Lambda 900 fabricado por Perkin Elmer Corporation por métodos descritos en el estándar internacional ISO 10526-1999.
- El blanqueo del borde de un estratificado de vidrio se mide sometiendo una sección cuadrada de 15,24 cm de estratificado a un medio caliente y húmedo de 50°C y 95% de humedad relativa. La duración del ensayo es de 4 semanas o más. La banda de blanqueo se mide periódicamente (2 semanas y 4 semanas) como la distancia desde el borde del estratificado que desarrolla el color blanco y se extiende con el tiempo de exposición.
- 55 El deslizamiento se mide montando una sección cuadrada de 15,24 centímetros de estratificado en una posición

vertical y soportada por solo una de las capas de vidrio y sometiendo el estratificado a temperaturas de 100°C durante 100 horas o más. El deslizamiento en cualquier punto de tiempo es la distancia que la capa de vidrio sin soportar se ha movido hacia abajo con relación a su posición de partida, y que es usualmente cero si dos piezas de vidrio están perfectamente alineadas cuando se fabrican las muestras.

- 5 La resistencia a la tracción, elongación y módulo secante se miden usando un instrumento de ensayo universal Sintech 1/GT de MTS, siguiendo el método de la ASTM D412. Todas las muestras se acondicionan a 21°C y 51% de humedad relativa durante 24 horas previamente a la medida.

**Ejemplos**

Ejemplo 1

- 10 Se mezclan 100 partes de resina de poli(vinilbutiral) con un contenido de alcohol vinílico de 10-21 por ciento en peso y un residuo de acetato de vinilo de 0,5-4 por ciento en peso con 30-75 partes de di-(2-etilhexanoato) de trietilenglicol como plastificante. Se añaden 0,25 partes en peso de Tinuvin 326 (2-terc-butil-6-(5-cloro-benzotriazol-2-il)-4-metil-fenol – disponible de Ciba Specialty Chemicals), y la mezcla resultante se usa para formar una lámina polimérica que se usa como control. La mezcla se extruye para formar una lámina a una temperatura de 180°C en un extrusor de laboratorio.

15 Los mismos componentes que se dan en el párrafo anterior se combinan de nuevo y se forman tres mezclas separadamente añadiendo 1,2, 1,8, o 2,0 por ciento en peso de una sílice pirogénica modificada (CAB-O-SIL TS-610 – disponible de Cabot Corporation (Bellerica Massachusetts)). Las tres mezclas se extruyen para formar tres laminas en ensayo a una temperatura de 180°C en un extrusor de laboratorio.

- 20 La lámina polimérica de control y una de las láminas poliméricas de ensayo se ensayan para ver las propiedades de tracción mecánica. Las condiciones de ensayo siguieron la ASTM D412 método CTH (21°C/50% de humedad relativa).

La lámina polimérica que comprende sílice pirogénica modificada muestra un incremento de tensión de tracción de 10-30% comparado con una muestra de control que carece de sílice pirogénica modificada.

Muestra	Porcentaje en peso de sílice pirogénica modificada	Tensión de tracción (megapascal)	Porcentaje de elongación	Módulo secante (megapascal)
1	0	13,2	310	0,90
2	1,80	17,1	298	1,21

25

Ejemplo 2

La lámina polimérica de control y una de las láminas poliméricas de ensayo se estratifican cada una entre dos hojas de vidrio y se ensayan a alta temperatura y humedad. Los estratificados de vidrio se exponen a un medio de 50°C y 95% de humedad relativa durante 4 semanas. La banda de blanqueo del borde del estratificado, que está provocada por la penetración de humedad, se reduce gradualmente en el vidrio estratificado que incorpora una capa intermedia que comprende sílice pirogénica modificada.

30

Muestra	Porcentaje en peso de sílice pirogénica modificada	Banda de blanqueo del borde en milímetros (2 semanas de exposición)	Banda de blanqueo del borde en milímetros (4 semanas de exposición)
1	0	3,5	6,0
2	1,20	1,0	3,0

Ejemplo 3

La lámina polimérica de control y una de las láminas poliméricas se ensayan para ver el porcentaje de transmitancia de luz visible, turbidez, y amarillez. La turbidez del estratificado por debajo del 1% se considera alta transparencia óptica.

35



Muestra	Porcentaje en peso de sílice pirogénica modificada	Porcentaje de transmitancia	Porcentaje de turbidez del estratificado	Amarillez del estratificado
1	0	88,73	0,5	0,45
2	2,0	88,69	0,8	0,46

Ejemplo 4

Se realizan ensayos pummel en la lámina polimérica de control y una de las láminas poliméricas de ensayo. Los resultados muestran excelente adhesión al vidrio para la lámina polimérica que comprende sílice pirogénica modificada.

5

Muestra	Porcentaje en peso de sílice pirogénica modificada	Lectura de la adhesión de pummel
1	0	3,0
2	2,0	8,0

Ejemplo 5

Se efectúan ensayos de deslizamiento en dos estratificados. Los resultados muestran excelente resistencia al deslizamiento en la lámina polimérica que comprende sílice pirogénica modificada.

Muestra	Porcentaje en peso de sílice pirogénica modificada	Deslizamiento en 24 horas (mm)	Deslizamiento en 140 horas (mm)	Deslizamiento en 220 horas (mm)
1	0	4,5	16	21
2	2,0	2,8	11	15

10

En virtud de la presente invención, ahora es posible proporcionar capas intermedias, tales como lámina de poli(vinilbutiral), con sílice pirogénica modificada que tienen características físicas mejoradas sin una reducción inaceptable de calidad óptica.

15

Aunque la invención se ha descrito con referencia a realizaciones ejemplares, se entenderá por los expertos en la técnica que se pueden hacer varios cambios y los equivalentes se pueden substituir por sus elementos sin apartarse del alcance de la invención. Además, se pueden hacer muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse de su alcance esencial. Por lo tanto, se desea que la invención no esté limitada a las realizaciones particulares descritas como mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, y que la invención incluirá todas las realizaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

20

Se entenderá adicionalmente que cualquiera de los cambios, valores, o características dados para un solo componente de la presente invención se pueden usar intercambiamente con cualquier intervalo, valor o característica dada para cualquiera de los otros componentes de la invención, cuando sean compatibles, para formar una realización que tiene valores definidos para cada uno de los componentes, como se dan aquí en todas partes. Por ejemplo, se puede formar una lámina polimérica que comprende sílice pirogénica modificada en cualquiera de los intervalos dados además de comprender plastificante en cualquiera de los intervalos dados, cuando sea apropiado, para formar muchas permutaciones que están dentro del alcance de la presente invención, pero que sería tedioso listar.

25

Cualquier número de referencia de figura dado dentro del resumen o cualquiera de las reivindicaciones es solo con propósitos ilustrativos y no se debe considerar que limita la invención reivindicada a una cualquiera de las reivindicaciones particulares mostradas en cualquier figura.

30

Las figuras no están dibujadas a escala a menos que se indique lo contrario.

**REIVINDICACIONES**

1. Una capa intermedia para uso en un acristalamiento de capa múltiple, que comprende:  
una lámina polimérica que comprende:  
5 poli(vinilbutiral);  
plastificante; y,  
sílice pirogénica, en la que dicha sílice pirogénica está alquilada y en la que dicha capa intermedia comprende una lámina polimérica que tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 40°C.
- 10 2. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha sílice pirogénica tiene un contenido de carbono de por lo menos 0,5 por ciento en peso.
3. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha sílice pirogénica está metilada.
4. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha sílice pirogénica tiene una longitud media de agregado de 0,15 a 0,35 micrómetros.
- 15 5. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha sílice pirogénica tiene una longitud media de agregado de 0,2 a 0,3 micrómetros.
6. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha capa intermedia consiste esencialmente en una sola lámina polimérica.
7. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha capa intermedia comprende más de una lámina polimérica.
- 20 8. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha capa intermedia comprende una lámina polimérica que tiene de 10 a 70 partes por cien de resina de dicho plastificante y de 0,05 a 15 partes por cien de resina de dicha sílice pirogénica.
- 25 9. La capa intermedia de la reivindicación 1, en la que dicha capa intermedia comprende una lámina polimérica que tiene de 20 a 60 partes por cien de resina de dicho plastificante y de 0,1 a 10 partes por cien de resina de dicha sílice pirogénica.
10. Un panel de vidrio de capa múltiple que comprende una capa intermedia, en el que dicha capa intermedia comprende:  
un polímero termoplástico; y,  
sílice pirogénica, en el que dicha sílice pirogénica está alquilada.