

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 537**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 29/14 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2004 E 04776325 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1633806**

54 Título: **Hoja de butiral de polivinilo con agente modificante de superficie bifuncional**

30 Prioridad:

09.06.2003 US 457642

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

23.05.2014

73 Titular/es:

**SOLUTIA INC. (100.0%)
575 MARYVILLE CENTRE DRIVE
ST. LOUIS, MISSOURI 63141, US**

72 Inventor/es:

CHEN, WENJIE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 462 537 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

Hoja de butiral de polivinilo con agente modificante de superficie bifuncional

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a hojas poliméricas y, más particularmente, a hojas poliméricas que comprenden butiral de polivinilo y que tienen una resistencia al bloqueo mejorada, proporcionada a través de un agente modificante de superficie bifuncional, dispuesto sobre una superficie de las hojas de butiral de polivinilo.

Antecedentes

10 El butiral de polivinilo plastificado (en lo sucesivo "BPV") se usa comúnmente en la fabricación de hojas poliméricas para usar como capas intermedias en materiales laminados transmisores de luz, tales como cristal de seguridad o laminados poliméricos. El cristal de seguridad se refiere típicamente a un laminado transparente compuesto de una hoja de butiral de polivinilo emparedada entre dos paneles de vidrio. El cristal de seguridad se usa con frecuencia para proporcionar una barrera transparente en aberturas arquitectónicas o automotrices. Su principal función es absorber energía, tal como la causada por un golpe proveniente de un objeto, sin permitir que penetre a través de la abertura, minimizando así daños o heridas a objetos o personas dentro de un recinto cerrado. Los aditivos añadidos a la formulación de las hojas incluyen generalmente agentes de control de la adherencia ("ACA") para modificar la adherencia de la hoja al vidrio, de manera que se pueda mantener un adecuado nivel de adherencia para prevenir la degradación del cristal, al tiempo que se proporciona una adecuada absorción de energía al impacto. La hoja intermedia también se puede modificar para impartir beneficios adicionales al cristal de seguridad tales como para atenuar el ruido acústico, reducir la transmisión de luz UV y/o IR, y/o mejorar la apariencia estética de las aberturas de ventana.

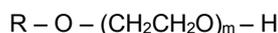
20 El cristal de seguridad se forma típicamente mediante un procedimiento en el que dos capas de cristal y una capa intermedia de plástico, tal como BPV, se ensamblan formando un pre-prensado, se pegan formando un pre-laminado, y se terminan formando un laminado ópticamente transparente. La fase de ensamblaje implica colocar en horizontal una pieza de cristal y luego recortar el exceso de BPV de las esquinas de las capas de vidrio.

25 La capa intermedia de plástico se produce generalmente mezclando polímero de BPV con uno o más plastificantes, y opcionalmente con uno u otros más ingredientes, y procesando en masa fundida la mezcla para formar una hoja, la cual típicamente se recoge y enrolla para almacenar y transportar. En el procedimiento de laminación para fabricar parabrisas de automóviles, se cortan típicamente secciones de hojas de BPV de la bobina y a estas secciones cortadas se les da forma y/o se apilan para ensamblar. A continuación, se toma una sección cortada de la pila y se ensambla en una disposición de capas con un sustrato rígido (es decir, hoja de vidrio que tiene una particular calidad óptica) de manera que una cara del sustrato rígido y una cara de la sección cortada se dispongan en estrecho contacto y formen un ensamblaje de laminado pre-prensado. Alternativamente, este ensamblaje de laminado se puede formar intercalando una o múltiples secciones cortadas entre múltiples hojas rígidas.

35 La hoja de BPV plastificada, bien sea en forma de bobina o apilada, tiende inherentemente a pegarse a sí misma ("bloquearse") a temperaturas ambiente típicamente presentes antes y durante el procedimiento de laminación. Se han realizado muchos intentos de mejorar la resistencia al bloqueo del BPV, que incluyen crear rugosidad de forma mecánica sobre las superficies del sustrato (p.ej., embozado), aplicar un polvo tal como bicarbonato de sodio a las superficies de las hojas, y tratar química o físicamente las superficies del laminado de BPV. Dichos tratamientos de superficie desgraciadamente introducen con frecuencia problemas indeseados de manejo o de adherencia a vidrio. En otra práctica común para evitar dicho bloqueo, la hoja de BPV se puede intercalar con otro material de hoja, tal como polietileno, o se puede almacenar y transportar bajo refrigeración p.ej., a temperaturas de aproximadamente 5 a aproximadamente 15°C. Sin embargo, para variaciones de hojas de BPV normales, tales como hojas de BPV que incorporan un alto contenido de plastificante para lograr una función de reducción de ruido (acústica) mejorada, el bloqueo puede producirse incluso en condiciones de refrigeración.

45 Adicionalmente, se ha propuesto incorporar diversos materiales resistentes al bloqueo en el BPV. Sin embargo, la incorporación de dichos materiales en el BPV, puede afectar adversamente las propiedades ópticas del laminado resultante o de las propiedades adhesivas de las hojas de BPV al vidrio.

50 En el documento JP 58-217503 A, se describe un procedimiento de fabricación de butiral de polivinilo con una reducida propiedad a auto adherirse. Según este procedimiento, el butiral de polivinilo se obtiene mediante la acetilización del alcohol polivinílico ("APV"), al tiempo que es dispersado en agua, se calienta por encima de los 30°C en presencia de un agente activo de superficie de tipo no iónico, en una fase de ácido fuerte mientras que la temperatura se mantiene a 30°C. Según una realización preferida del procedimiento, el agente activo de superficie de tipo no iónico tiene la siguiente fórmula general:



55 en donde R, es un grupo alquilo que tiene de 4 a 30 átomos de carbono, o un grupo alquil arilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo acilo que tiene de 4 a 30 átomos de carbono, y n es un número positivo de 1 a 15.

En el documento WO 97/24230 A1, se describe una resina y una hoja de butiral de polivinilo que tienen un contenido de hidroxilo inferior a 19,5, preferiblemente de aproximadamente 17 a 19% en peso, calculado como alcohol polivinílico, plastificado con una cantidad compatible de di-2- etilhexanoato de trietilenglicol.

5 En consecuencia, se necesitan métodos adicionales adecuados para mejorar la resistencia al bloqueo de la hoja de BPV, sin afectar adversamente la transparencia óptica de los laminados y las propiedades de adherencia de la hoja de BPV resultante.

Compendio

10 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que una hoja polimérica que comprende un agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre dicha superficie de hoja polimérica, da como resultado características de antibloqueo mejoradas sin causar efectos ópticos y de adherencia adversos. También, se ha descubierto que las características de antibloqueo se pueden impartir a una superficie de una hoja polimérica mediante un método de fabricación, que comprende disponer agentes modificantes de superficie bifuncionales sobre una superficie de dicha hoja polimérica. Asimismo, la presente invención incluye un cristal de seguridad laminado que comprende dos hojas de vidrio con una hoja polimérica intercalada dispuesta en donde la hoja polimérica tiene un agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre una superficie de dicha hoja polimérica, según se define en la reivindicación 1. Así, la invención proporciona la hoja polimérica según se define en la reivindicación 1, el método para fabricar dicha hoja según se define en la reivindicación 11 y el cristal de seguridad laminado según se define en la reivindicación 14.

20 En la presente memoria se describen ejemplos de realizaciones de una hoja polimérica que comprende butiral de polivinilo, un plastificante incorporado en el butiral de polivinilo y un agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre la superficie de butiral de polivinilo plastificado. El agente modificante de superficie bifuncional comprende un copolímero de bloque de un poli(etilenglicol) y una cadena de polietileno que proporciona al agente las dos funciones de antibloqueo y compatibilidad, respectivamente, cuando se aplica a la hoja de BPV.

25 Un método para fabricar una hoja polimérica que comprende procesar en fundido un polímero para conformar una hoja y disponer un agente modificante de superficie bifuncional que comprende un bloque de polietileno y un bloque de poli(etilenglicol) sobre una superficie de la hoja polimérica.

30 Un cristal de seguridad comprende dos hojas de vidrio con una hoja polimérica intercalada dispuesta en donde la hoja polimérica tiene un agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre la superficie de dicha hoja polimérica, comprendiendo dicho agente modificante de superficie bifuncional, un segmento de antibloqueo y un segmento de compatibilidad.

Descripción detallada

35 Un polímero plastificado en forma de hoja, según la presente invención, que tiene un agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre la superficie de la hoja polimérica. Aunque las realizaciones descritas más adelante se refieren al polímero como si fuera BPV, se debe de entender que el polímero puede ser cualquier polímero que comprenda BPV y que tenga una temperatura de transición vítrea adecuada. Dichos polímeros típicos incluyen combinaciones de butiral de polivinilo y poliuretano, policloruro de vinilo, poli(etileno-co-acetato de vinilo). La naturaleza bifuncional del agente modificante de superficie, se proporciona por medio de una función antibloqueo y una función de compatibilidad. Así, el agente modificante de superficie bifuncional comprende un polímero con una estructura anfifílica, que tiene un segmento de antibloqueo y un segmento de compatibilidad. El segmento de antibloqueo mejora la resistencia al bloqueo de la hoja polimérica, y el segmento de compatibilidad imparte una compatibilidad adecuada a la hoja polimérica, que permite la transparencia óptica de la hoja polimérica y óptimas propiedades de adherencia de la hoja polimérica al cristal a mantener.

45 El BPV se produce generalmente mediante procedimientos de acetalización conocidos, que implican hacer reaccionar APV con butiraldehído en presencia de catalizador ácido, seguido de la neutralización del catalizador, separación, estabilización y secado de la resina. El polímero comprende típicamente de aproximadamente 13 a aproximadamente 30 por ciento en peso (% en peso) de grupos hidroxilo calculados como APV, y preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 22% en peso de grupos hidroxilo calculados como APV. El polímero comprende además hasta aproximadamente 10% en peso de grupos éster residuales y preferiblemente hasta aproximadamente 3% en peso de grupos éster residuales, calculados como poliacetato de vinilo siendo el equilibrio un acetal, preferiblemente butiraldehído acetal, aunque se incluyen opcionalmente otros grupos acetal, p.ej., un grupo 2-etil hexanal. Típicamente, el producto de BPV tiene un peso molecular superior a aproximadamente 70.000 gramos por mol (g/mol). Como se usa en la presente memoria, la expresión "peso molecular" se debe de interpretar como el peso molecular medio. Los detalles de los procedimientos adecuados para fabricar BPV son conocidos para los expertos en la técnica. El BPV está comercialmente disponible de Solutia Inc., St. Louis, Missouri con el nombre comercial de resina ButvarTM.

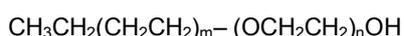
55 Se pueden añadir aditivos al polímero de BPV para mejorar su rendimiento en un producto final. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a, tintes, pigmentos estabilizantes (p.ej., estabilizantes a la luz ultravioleta), antioxidantes, y combinaciones de los anteriores aditivos.

La hoja de BPV comprende típicamente de aproximadamente 20 a 80, y más comúnmente de 25 a 60, partes de plastificante por cien partes de resina ("phr" del inglés per hundred resin). La cantidad de plastificante afecta la T_g de la hoja de BPV. Normalmente, al aumentar las cantidades de plastificante disminuye la T_g . Generalmente, las hojas de BPV tienen una T_g de aproximadamente 30°C o inferior. Las hojas de BPV que tienen una T_g inferior a aproximadamente 20°C se usan frecuentemente como hojas de BPV acústicas. Los plastificantes comúnmente empleados son ésteres de un ácido polibásico o un alcohol polihídrico. Los plastificantes adecuados 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 compuestos alquídicos sebácicos modificados con aceites y mezclas de fosfatos y adipatos tales como los descritos en el documento US 3.841.890 y adipatos tales como los descritos en el documento US 4.144.217. También, se emplean comúnmente adipatos mixtos hechos a partir de alcoholes alquílicos C_4 a C_9 y cicloalcoholes C_4 a C_{10} , según se describe en el documento US 5.013.779. Son plastificantes preferidos los ésteres adipato C_6 a C_8 tales como adipato de dihexilo.

El polímero de BPV y aditivos plastificantes se procesan térmicamente y se configuran en forma de hoja. Un ejemplo de método para formar una hoja de BPV comprende la extrusión en masa fundida de la resina de BPV + plastificante + aditivos ("en lo sucesivo "fundido") forzando el fundido a través de la boquilla de hoja (p.ej., una boquilla que tiene una abertura que es sustancialmente mayor en una dirección que en una dimensión perpendicular). Otro ejemplo de método para formar una hoja de BPV, comprende el moldeo por colada de resina fundida o de resina semi-fundida desde una boquilla sobre un rodillo, solidificar la resina, y retirar posteriormente la resina solidificada como una hoja. En cualquiera de las realizaciones, la textura de la superficie en cualquiera o a ambos lados de la hoja se puede controlar ajustando las superficies de la abertura de la boquilla o proporcionando textura a la superficie del rodillo. Otras técnicas para controlar la textura de la hoja incluyen variar parámetros de los materiales reactantes (p.ej., el contenido en agua de la resina y/o del plastificante, la temperatura del fundido, o combinaciones de los anteriores parámetros). Asimismo, la hoja se puede configurar para que incluya proyecciones espaciadas que definen una irregularidad de superficie temporal, para facilitar el purgado de la hoja durante los procedimientos de laminación, tras lo cual las temperaturas y presiones elevadas del procedimiento de laminación causan que las proyecciones se fundan en la hoja, dando como resultado un acabado liso. En cualquier realización, las hojas extrudidas tienen típicamente espesores de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2,5 milímetros (mm).

El agente modificante de superficie bifuncional se dispone preferiblemente sobre la superficie de la hoja de BPV, bien sea disponiéndolo directamente como un revestimiento sobre la superficie de la hoja de BPV o incorporándolo primero en la masa de material de hoja, migrando posteriormente a las superficies de la hoja de BPV conformada. El agente modificante de superficie bifuncional comprende el segmento de antibloqueo y el segmento de compatibilidad. El segmento de antibloqueo comprende un bloque de polietileno y el segmento de compatibilidad comprende un bloque de poli(etilenglicol).

Más específicamente, los agentes modificantes de superficie bifuncionales comprenden un polímero de bloque de polietileno y poli(etilenglicol) anfifílico (en lo sucesivo "PEPEG") que tiene la fórmula general



en donde, m es de 5 a 24 y n es de 3 a 30. En dicha realización, el bloque de polietileno se ancla preferiblemente a la superficie de la hoja de BPV a través del bloque de poli(etilenglicol). Más preferiblemente, el bloque de polietileno se cristaliza dentro del microdominio del polímero para formar una capa de nanoestructura sobre el bloque de poli(etilenglicol). La formación de una capa de nanoestructura sobre el bloque de poli(etilenglicol) facilita la reducción del bloqueo de la hoja de BPV, particularmente durante el bobinado de la hoja.

Ejemplos de técnicas para disponer el agente modificante de superficie bifuncional sobre la superficie de la hoja de BPV incluyen, pero no se limitan a, la aplicación física del agente a la superficie de la hoja. Las aplicaciones físicas del agente incluyen, pero no se limitan a, técnicas de revestimiento por pulverización, técnicas de inmersión (sumergir), técnicas de revestimiento por grabado y técnicas de extrusión en masa fundida. En un ejemplo de técnica de revestimiento por pulverización, el agente se dispone en un portador líquido, se atomiza, y se proyecta sobre la superficie de la hoja de BPV. En un ejemplo de realización de una técnica de inmersión, la hoja de BPV se sumerge en un líquido que lleva el agente modificante de manera que, tras retirar la hoja y la volatilización del portador, las superficies de la hoja estén revestidas con el agente. En un ejemplo de técnica de revestimiento por grabado, el agente modificante en una disolución a base de disolvente o agua, es recogido por un rodillo cromado estampado (rodillo de grabado), se elimina el exceso de agente y el líquido se transfiere desde las celdas llenas del rodillo de grabado a la red de BPV. En cualquier técnica, el portador puede ser a base de disolvente o agua (p.ej., etanol, metanol, acetona, metil etil cetona, y combinaciones de los anteriores). Una vez depositado sobre la hoja de BPV, el portador se volatiliza, dejando por tanto el agente modificante depositado sobre la hoja de BPV. La concentración del agente modificante en el portador debería ser suficiente, para lograr la concentración de agente deseada sobre la superficie de la hoja. En una habitual técnica de pulverización, la concentración de agente modificante de superficie bifuncional en el portador es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40% en peso, en base al peso total del líquido. En cualquiera de las técnicas de revestimiento mencionadas anteriormente, la cantidad de agente modificante de superficie bifuncional incorporada sobre la superficie de la hoja polimérica es de

aproximadamente 50 a aproximadamente 30.000 partes por millón (ppm), preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 10.000 ppm, y más preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 5.000 ppm.

5 En un ejemplo de realización de una técnica de extrusión en masa fundida, el agente modificante de superficie bifuncional se puede incorporar en la hoja de BPV, mezclando en masa fundida el agente con la resina de BPV
 10 plastificada y extrudiendo en masa fundida o procesando en masa fundida la mezcla en la superficie. Tras enfriar la hoja extrudida o prensada a aproximadamente 15 grados centígrados, el agente modificante de superficie bifuncional migra hacia superficie de la hoja. El agente se proporciona en el fundido a una concentración suficiente como para proporcionar las propiedades de resistencia al bloqueo deseadas, al tiempo que, se mantienen las propiedades de transparencia óptica y de adherencia. En otro ejemplo de realización de una técnica de
 15 mezclamiento en masa fundida, el agente se puede coextrudir con la resina de BPV para proporcionar una estructura laminar que comprende cualquier combinación de BPV y de agente modificante de BPV incorporada en las hojas.

La hoja de BPV resultante que comprende el agente modificante de superficie bifuncional tiene un valor de bloqueo de al menos aproximadamente 50%, preferiblemente de al menos aproximadamente 70%, y más preferiblemente de
 20 al menos aproximadamente 90%, menor que el valor de bloqueo de una hoja polimérica que comprende resina de BPV sin el agente modificante de superficie bifuncional. La transparencia de la hoja de BPV con o sin un agente modificante de superficie bifuncional se puede determinar midiendo el valor de turbidez, que es un porcentaje de la luz transmitida que se dispersa de modo que su dirección se desvía más que un ángulo específico de la dirección del haz de luz incidente, y el cual se puede determinar según la norma ASTM D1003. Preferiblemente, el valor de turbidez es inferior a aproximadamente 3%, más preferiblemente inferior a aproximadamente 2%, y lo más preferiblemente inferior a aproximadamente 1%.

La adherencia de la hoja de BPV que contiene el agente modificante de superficie bifuncional, no se ve sustancialmente afectada por la presencia del agente modificante de superficie bifuncional. Preferiblemente, el valor de adherencia (cuantificación de la tendencia de la hoja de BPV a adherirse al vidrio) está dentro de
 25 aproximadamente 20%, más preferiblemente dentro de aproximadamente 10%, y más preferiblemente dentro de aproximadamente 5% del valor de adherencia de una hoja de BPV que no tiene un agente modificante de superficie bifuncional. La adherencia se puede medir, pero no se limita a ser medida por medio de, ensayos de adherencia pummel (ensayos que miden la fuerza de unión entre la hoja de BPV y el vidrio).

Ejemplos

30 Se usaron los siguientes ensayos en los ejemplos:

1. Ensayo de adherencia pummel

Se prepararon muestras de laminado de vidrio de dos capas en condiciones de laminación en autoclave normales. Los laminados se enfriaron a -17,8°C y se golpearon manualmente con un martillo para romper el vidrio. A
 35 continuación, se retiró todo el vidrio roto sin adherir a la hoja de BPV y la cantidad de vidrio que quedó adherida a la hoja de BPV se comparó visualmente con un juego de valores de referencia. Los valores corresponden a una escala en la que hay diversos grados de restos de vidrio adheridos a la hoja de BPV. En particular, a un valor pummel de cero, no queda ningún vidrio adherido a la hoja de BPV. A un valor pummel de 10, el 100% del vidrio permanece adherido a la hoja de BPV.

2. Bloqueo

40 Este ensayo mide la tendencia de la hoja de BPV a adherirse a sí misma. En este ensayo, se cortaron dos tiras de película rectangulares y se colocaron juntas en pares que se solapaban completamente. La hoja superior de cada par se adhirió a un trozo de cinta adhesiva de correspondiente tamaño. Los pares de películas se colocaron en el centro entre dos placas de acero y el ensamblaje se sujetó a una presión de 69 kPa a una temperatura de 7°C durante 24 horas. A continuación, las tiras se retiraron en un ensayo de pelado a 90 grados usando un dispositivo de
 45 ensayo de pelado a una velocidad de pelado de 213, 4 cm por minuto (84 pulgadas por minuto). La fuerza de bloqueo se cuantificó en libras por pulgada lineal (PLI por sus siglas en inglés).

3. Porcentaje de turbidez (transparencia)

Este ensayo mide la transparencia del laminado fabricado con hoja de BPV y se realiza según la norma ASTM D1003-61 (aprobada de nuevo en 1977)-Procedimiento A- usando iluminador C, a un ángulo de observador de 2
 50 grados, y un dispositivo para medir la cantidad de turbidez que es un medidor de turbidez, modelo D25, disponible de Hunterlab.

Ejemplo 1. Fabricación de una hoja de BPV

La formulación de BPV plastificado para fabricar hojas de BPV se premezcló usando un mezclador de alta intensidad. La formulación incluía 100 partes en peso de resina de BPV que tenía un contenido de hidroxilo del
 55 16,3% en peso calculado como APV, 52 partes en peso de di-(2-etilhexanoato) de trietilenglicol y otros aditivos que

incluían un agente de control de adherencia, absorbedores de luz ultravioleta, un antioxidante y otros ingredientes. A continuación, la formulación plastificada se fundió en una extrusora y se forzó en forma fundida a través de una boquilla conformadora de hoja, que tenía una abertura de boquilla rectangular en su extremo más alejado delimitado por un par de labios de boquilla opuestos. La temperatura del fundido fue de aproximadamente 180 grados centígrados. El espesor de la hoja extrudida fue de aproximadamente 0,76 mm (30 mils). Cada cara de la hoja tenía una superficie rugosa que permitió eliminar el aire de la interfase de la hoja y el vidrio durante el procedimiento de laminación.

Ejemplo 2. Revestimiento por pulverización de la hoja de BPV

En un habitual procedimiento de revestimiento pulverización, se usó un atomizador de aire y una fuente externa de aire comprimido, suministrada usualmente a una presión de aproximadamente 70 a aproximadamente 700 kilopascales (kPa) (de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 libras por pulgada cuadrada (psi por sus siglas en inglés)), para atomizar el líquido que contenía el agente modificante de superficie bifuncional. Se preparó el agente modificante de superficie bifuncional, disolviendo o dispersando el agente modificante en las disoluciones acuosas a diversas concentraciones. A continuación, los líquidos se atomizaron y proyectaron sobre al menos una cara de las superficies de las hojas de BPV usando un equipo de pulverización, seguido de procedimientos de secado para retirar los portadores y dejar los agentes modificantes depositados sobre las superficies de las hojas de BPV.

La Tabla 1, ilustra los resultados de los ensayos pummel, valor de bloqueo y turbidez para las muestras de hojas de BPV revestidas por pulverización con PEPEG que tenían diversas estructuras moleculares de la fórmula general $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$.

La Tabla 2, ilustra los resultados de los ensayos pummel, valor de bloqueo y turbidez sobre muestras de hojas de BPV revestidas por pulverización con disoluciones que tenían diversas concentraciones de $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{9-19}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$.

La Tabla 3, ilustra los resultados de los ensayos pummel, valor de bloqueo y turbidez sobre muestras de hojas de BPV revestidas por pulverización con disoluciones que tenían diversas concentraciones de $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{8-}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$.

Tabla 1

Número de muestra	PEPEG	Cantidad de PEPEG aplicado (ppm)	Valor de bloqueo (cara revestida-revestida)	Turbidez (%)	Adherencia pummel (cara revestida- no revestida)
1 Control	—	0	3,60	0,7	4,8/3,8
2*	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_8-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$	1.000	4,00	0,7	5,3/4,5
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{9-19}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	1.000	0,49	0,9	4,8/5,8
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{15}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	1.000	0,67	0,8	3,8/5,5
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{24}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$	1.000	0,84	0,9	3,0/6,0
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{15}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$	1.000	2,17	0,8	2,3/5,5
7	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{24}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{16}\text{OH}$	1.000	0,90	0,7	3,5/5,0
8	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{9-19}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$	1.000	1,23	0,7	3,3/5,0

* para comparación.

Tabla 2

Número de muestra	PEPEG	Cantidad de PEPEG aplicado (ppm)	Valor de bloqueo (cara revestida-revestida)	Turbidez (%)	Adherencia pummel (cara revestida/ no revestida)
1 Control	—	0	3,60	0,5	6,5/6,0
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{9-19}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$	1.000	1,23	0,7	3,3/5,0

Número de muestra	PEPEG	Cantidad de PEPEG aplicado (ppm)	Valor de bloqueo (cara revestida-revestida)	Turbidez (%)	Adherencia pummel (cara revestida/ no revestida)
3	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₉₋₁₉ -(OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	1.500	0,03	1	6,0/6,0
4	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₉₋₁₉ -(OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	2.500	0,01	1	6,0/6,0

Tabla 3

Número de muestra	PEPEG	Cantidad de PEPEG aplicado (ppm)	Valor de bloqueo (PLI) (cara revestida-revestida)	Turbidez (%)	Adherencia pummel (cara revestida)
1 Control	–	0	6,11	0,3	5,5
2	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₈ -(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	500	5,26	0,3	5,0
3	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₈ -(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	1.000	0,07	0,4	4
4	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₈ -(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	1.600	0,06	0,5	4,5
5	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₈ -(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	2.000	0,06	0,4	3,5
6	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₈ -(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	2.600	0,10	0,4	3,5
7	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₈ -(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ OH	4.000	0,33	0,3	3,0

Ejemplo 3. Revestimiento por grabado de la hoja de BPV

Se usó un dispositivo de revestimiento por grabado que tenía una variedad de cabezales cilíndricos cuadrangulares intercambiables (CCC) por unidad para revestir la hoja de BPV con una disolución acuosa al 10% en peso de PEPEG (CH₃CH₂(CH₂CH₂)₈-(OCH₂CH₂)₂₀OH) a diversos espesores de revestimiento. La Tabla 4, ilustra los resultados de los ensayos pummel, valor de bloqueo y turbidez para la hoja de BPV revestida mediante dicho método.

Tabla 4

Número de muestra	Condición de revestimiento por grabado	Valor de bloqueo (PLI)		Turbidez (%)	Adherencia pummel (cara revestida/ no revestida)
		Cara revestida-cara revestida	Cara revestida-cara no revestida		
1 Control	–	2,93	2,93	0,6	3,5/5,5
2	55 CCC ^a , 1:1 ^b	0,09	0,39	0,4	3,5/5
3	55 CCC ^a , 1:0,75 ^b	0,06	0,45	0,4	3,5/5,5
4	72 CCC ^a , 1:1 ^b	0,36	0,93	0,4	3/4,5
5	72 CCC ^a , 1:0,75 ^b	0,10	0,60	0,4	3,5/6,5

^a CCC, cabezal cilíndrico cuadrangular, una unidad mide el volumen de celda por unidad del área sobre el rodillo de grabado.

^b La relación de la velocidad de rotación del rodillo de soporte a rodillo de grabado. La velocidad de rotación del rodillo de soporte es de 6,1 m/min (20 ft/min).

Ejemplo 4. Hoja de BPV que contiene PEPEG preparada por mezclamiento en masa fundida

La mezcla de 100 partes en peso de resina de BPV que tenía un contenido de hidroxilo de 16,3% en peso calculado como APV, 52 partes en peso de di-(2-etilhexanoato) de trietilenglicol, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2 partes en peso de PEPEG y otros aditivos que incluían agentes de control de la adherencia, absorbedores de luz ultravioleta, antioxidantes y similares, se mezcló en masa fundida a 180 grados centígrados durante 7 minutos en un mezclador Brabender y se prensó en masa fundida a 150 grados centígrados, para preparar una hoja de BPV que

tenía un espesor de 0,76 mm (0,03 pulgadas). La Tabla 5, ilustra los resultados de los ensayos pummel, valor de bloqueo y turbidez sobre muestras de hojas de BPV que contenían el PEPEG.

Tabla 5

Número de muestra	PEPEG	Cantidad de PEPEG (phr)	Valor de bloqueo (PLI)	Turbidez (%)	Adherencia pummel
1 Control	—	—	1,69	0,8	2,5
2	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₁₅ — (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	0,1	0,41	1,4	2
3	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₁₅ — (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	0,2	0,18	1,9	2
4	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₉₋₁₉ — (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	0,1	0,74	1,0	2
5	CH ₃ CH ₂ (CH ₂ CH ₂) ₉₋₁₉ — (OCH ₂ CH ₂) ₁₀ OH	0,2	0,42	1,95	2

5 Las realizaciones descritas previamente de hojas de BPV que tenían agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre las superficies de las mismas, son adecuadas para usar en aplicaciones habituales de capas intercaladas de BPV para cristales de seguridad laminados. Asimismo, las realizaciones descritas previamente, debido a la resistencia al bloqueo mejorada proporcionada a través de la modificación de las superficies de la hoja, son especialmente útiles en la fabricación de producto de capa intermedia de BPV acústica no intercalada.

10 Las hojas de BPV como se describieron previamente, tienen también varias ventajas sobre las hojas de BPV que no tienen agentes modificantes de superficie bifuncional dispuestos sobre su superficie. En primer lugar, la hoja de BPV que tiene el agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre sus superficies tiene una tendencia considerablemente reducida a bloquearse, al tiempo que mantiene suficiente calidad óptica y óptimas propiedades de adherencia a vidrio cuando la hoja de BPV se incorpora al cristal de seguridad laminado. Al tener una tendencia reducida a bloquearse, la hoja de BPV se puede luego almacenar y transportar con una reducida necesidad de refrigeración o intercalado. En segundo lugar, debido a que los agentes modificantes de superficie bifuncional descritos previamente son al menos parcialmente compatibles con el BPV, no se necesita realizar etapas adicionales de procesamiento tales como lavar la hoja para eliminar polvo. Otras ventajas serán fácilmente observables por los expertos en la técnica.

20 Mientras que la invención se ha descrito con referencia a ejemplos de realizaciones, los expertos en la técnica deben de entender que se pueden realizar diversos cambios y los equivalentes se pueden sustituir por elementos de los mismos, sin apartarse del alcance de la invención. Además, muchas modificaciones se pueden hacer para adaptar una situación o material en particular a las enseñanzas de la invención, sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no se limite a las realizaciones particulares descritas como el mejor modo contemplado de llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que se sitúen dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

25

REIVINDICACIONES

1. Una hoja polimérica, que comprende:
- un agente modificante de superficie bifuncional dispuesto sobre dicha hoja polimérica, comprendiendo dicho agente modificante de superficie bifuncional,
- 5 un segmento de antibloqueo, y
- un segmento de compatibilidad;
- en donde, dicha hoja polimérica comprende butiral de polivinilo y en donde, dicho agente modificante de superficie bifuncional es un polímero de bloque de polietileno y poli(etilenglicol) anfifílico que tiene la fórmula general: $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en donde, m es de 5 a 24 y n es de 3 a 30.
- 10 2. La hoja polimérica según la reivindicación 1, en donde dicho agente modificante de superficie bifuncional se pulveriza sobre una superficie de dicha hoja polimérica.
3. La hoja polimérica según la reivindicación 1, en donde dicho agente modificante de superficie bifuncional se dispone sobre dicha superficie de hoja polimérica, sumergiendo dicha hoja polimérica en una disolución que contiene dicho agente modificante de superficie bifuncional.
- 15 4. La hoja polimérica según la reivindicación 1, en donde una cantidad de agente modificante de superficie bifuncional dispuesta sobre dicha hoja polimérica es de 50 a 30.000 ppm.
5. La hoja polimérica según la reivindicación 1, en donde una cantidad de agente modificante de superficie bifuncional dispuesta sobre dicha hoja polimérica es de 150 a 10.000 ppm.
- 20 6. La hoja polimérica según la reivindicación 1, en donde una cantidad de agente modificante de superficie bifuncional dispuesta sobre dicha hoja polimérica es de 300 a 5.000 ppm.
7. La hoja polimérica según la reivindicación 1, en donde el polímero es una resina de butiral de polivinilo que comprende de 13 a 30 por ciento en peso de grupos hidroxilo calculados como APV.
8. La hoja polimérica según la reivindicación 1, en donde el polímero es un butiral de polivinilo plastificado, en donde el plastificante comprende de 20 a 80 partes de plastificante por cien partes de resina.
- 25 9. La hoja polimérica según la reivindicación 8, en donde el polímero es un butiral de polivinilo plastificado, en donde el plastificante comprende de 25 a 60 partes de plastificante por cien partes de resina.
10. La hoja polimérica según la reivindicación 9, en donde el polímero es un butiral de polivinilo plastificado, en donde el plastificante se selecciona del grupo que consiste en 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, y mezclas de los mismos.
- 30 11. Un método para fabricar una hoja polimérica, comprendiendo dicho método:
- procesar en masa fundida un polímero para conformar una hoja; y
- 35 disponer un agente modificante de superficie bifuncional sobre una superficie de dicha hoja polimérica, comprendiendo dicho agente modificante de superficie bifuncional un segmento de antibloqueo y un segmento de compatibilidad; en donde, dicha hoja polimérica comprende butiral de polivinilo y en donde, dicho agente modificante de superficie bifuncional es un polímero de bloque de polietileno y poli(etilenglicol) anfifílico que tiene la fórmula general: $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en donde, m es de 5 a 24 y n es de 3 a 30.
12. El método según la reivindicación 11, en donde dicho agente modificante de superficie bifuncional se pulveriza sobre dicha superficie de hoja polimérica.
- 40 13. El método según la reivindicación 11, en donde dicho agente modificante de superficie bifuncional se dispone sobre dicha superficie de hoja polimérica sumergiendo dicha hoja polimérica en una disolución que contiene dicho agente modificante de superficie bifuncional.
- 45 14. Un cristal de seguridad laminado que comprende dos hojas de vidrio con una hoja polimérica intercalada según la reivindicación 1, dispuesta entre las mismas.