

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 469 645**

51 Int. Cl.:

**B32B 17/10** (2006.01)

**C03C 27/12** (2006.01)

**B32B 37/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2006 E 06749768 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1907204**

54 Título: **Láminas de polímero con bajo contenido de humedad para un proceso que no se realiza en autoclave**

30 Prioridad:

**15.04.2005 US 106598**

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

**18.06.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MA, YINONG;  
KARAGIANNIS, ARISTOTELIS y  
KORAN, FRANCOIS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 469 645 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

Láminas de polímero con bajo contenido de humedad para un proceso que no se realiza en autoclave

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de capas intercaladas de polímero utilizadas en paneles de vidrio de múltiples capas y, específicamente, la presente invención se refiere al campo de capas intercaladas de polímero con contenido de humedad relativamente bajo.

### Antecedentes

10 El poli (vinil butiral) se utiliza comúnmente (PVB) en la fabricación de láminas de polímero que se pueden usar como capas intercaladas en materiales laminares que transmiten luz, tales como vidrio de seguridad o materiales laminares poliméricos. En general, el vidrio de seguridad se refiere a un material laminar transparente que comprende una lámina de poli(vinil butiral) dispuesta entre dos hojas de vidrio. El vidrio de seguridad se usa a menudo para proporcionar una barrera transparente en aberturas arquitectónicas y de automoción. Su función principal es absorber la energía, como la provocada por el golpe de un objeto, sin permitir la penetración a través de la abertura.

15 En la solicitud de patente de EE. UU 2003/0148114 A1 (Bourcier et al.) se proporciona un método recientemente descrito de fabricación de vidrio de seguridad. Dicho método implica, entre diversas realizaciones, el uso de un proceso que no se realiza en autoclave de presión aplicada para la laminación de vidrio. Las láminas de polímero utilizadas en el proceso que no se realiza en autoclave de presión aplicada tienen lo más preferiblemente un bajo contenido de humedad, lo que facilita el proceso de laminación. En la técnica también se conocen otros métodos que no se realizan en autoclave para laminar el vidrio de seguridad y en general emplean preferiblemente láminas de polímero con bajo contenido de  
20 humedad. Entre las diversas técnicas que se han utilizado para producir una lámina de polímero con bajo contenido de humedad, sin embargo, muchas, si no todas, aumentan la complejidad y/o dificultad del proceso de fabricación.

Por consiguiente, se necesitan otros métodos mejorados para la fabricación de paneles de vidrio de múltiples capas que se laminan utilizando procesos que no se realizan en autoclave, como los descritos en la solicitud de patente de EE. UU 2003/0148114 A1, entre otros.

### 25 Compendio de la invención

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora, según la presente invención, que los procesos de laminación de vidrio del tipo que no se realiza en autoclave se pueden volver más eficaces mediante el uso de láminas de polímero de poli(vinil butiral) con bajo contenido de humedad que se han producido mediante el uso de poli(vinil butiral) plastificado con un bajo contenido de hidroxilo residual bien definido.

### 30 Descripción detallada

Sorprendentemente, se ha descubierto que el uso de un poli(vinil butiral) con un contenido de hidroxilo residual relativamente bajo y bien definido permite la producción de una lámina de poli(vinil butiral) que alcanzará un contenido de humedad repetible, relativamente bajo y deseado con poco o ningún acondicionamiento adicional, y que es adecuada para su uso en procesos que no se realizan en autoclave.

35 La presente invención se refiere a métodos para la fabricación de paneles de vidrio de múltiples capas que comprenden una lámina de poli(vinil butiral) con bajo contenido de humedad que utilizan procesos que no se realizan en autoclave, ya que dichos procesos se describen detalladamente en cualquier parte de la presente memoria. Si bien los métodos convencionales para producir láminas de poli(vinil butiral) con bajo contenido de humedad han implicado, entre otras técnicas, el uso de hornos, radiación infrarroja y radiación de microondas para tratar las láminas de poli(vinil butiral), la presente invención proporciona un método para producir láminas de poli(vinil butiral) con bajo contenido de humedad que implica la fabricación de las láminas con un contenido de hidroxilo residual relativamente bajo. Las láminas de  
40 poli(vinil butiral) con bajo contenido de hidroxilo residual resultantes de la presente invención, con poco o ningún acondicionamiento adicional, alcanzan los niveles de humedad relativamente bajos deseados que se prefieren para el uso en laminación que no se realiza en autoclave. Esto ventajosamente obvia la necesidad de un paso de acondicionamiento, o reduce el tiempo y gasto requerido para tratar adecuadamente una lámina de poli(vinil butiral) antes y durante la laminación.

50 Como es bien conocido en la técnica, la resina de poli(vinil butiral) se produce en general mediante hidrólisis de poli(vinil acetato) en poli(vinil alcohol), y luego haciendo reaccionar el poli(vinil alcohol) con un ácido para producir poli(vinil butiral). Ya que ninguna etapa se completa, típicamente el poli(vinil butiral) generalmente tendrá un contenido de acetato residual y un contenido de hidroxilo residual además del contenido de vinil butiral, en donde el contenido de acetato

residual se expresa como acetato de poli(vinilo), y el contenido de hidroxilo residual se expresa como poli(vinil alcohol). Tal como se usa en la presente memoria, el "contenido de hidroxilo residual" se mide como poli(vinil alcohol), y el "contenido de acetato residual" se mide como acetato de poli(vinilo). Tal como se describe detalladamente en Vinyl Acetal Polymers en Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3.<sup>a</sup> edición, volumen 8, páginas 381-399, de B.E. Wade (2003)(Wade), se usa comúnmente un proceso acuoso o proceso con disolventes para formar poli(vinil butiral) a partir de acetato de poli(vinilo). En cualquier caso, los diversos ajustes de proceso que se pueden realizar para controlar las proporciones finales de contenido de acetato residual, contenido de hidroxilo residual y poli(vinil butiral) son bien conocidos en la técnica, y se describen varios detalladamente en Wade. En particular, se puede usar un aumento en la proporción de sustrato a reactivo, con una modificación correspondiente del tiempo y la temperatura de reacción, para producir el contenido de hidroxilo residual deseado.

En diversas realizaciones de la presente invención, una lámina de polímero de poli(vinil butiral) tiene un contenido de hidroxilo residual (poli(vinil alcohol)), medido como un porcentaje en peso de la resina de poli(vinil butiral), de 10,0 a 18,0, 12 a 18,0, 14,0 a 17,0, o menos de 18,0, menos de 16,0, menos de 14,0, o menos de 12,0.

Las láminas de poli(vinil butiral) fabricadas a partir de resina con contenido de hidroxilo residual en estos intervalos, según la presente invención, tienen un contenido de humedad a una humedad relativa del 25%, de menos de 0,35, menos de 0,30, menos de 0,25, o menos de 0,20.

Otras variables que afectan el contenido de humedad final de una lámina de polímero, por ejemplo, contenido de plastificador, y tipo y niveles de acetal y acetato residual, se pueden ajustar, como se conoce en la técnica, para proporcionar estos contenidos de humedad deseados en el nivel de contenido de hidroxilo residual indicado.

Tal como se describirá más detalladamente a continuación, las láminas de poli(vinil butiral) con bajo contenido de humedad de la presente invención son muy útiles en métodos de laminación que no se realizan en autoclave, y particularmente en métodos que no se realizan en autoclave de presión aplicada para laminar paneles de vidrio de múltiples capas que comprenden tales láminas de poli(vinil butiral).

En una realización típica, se dispone una única lámina de poli(vinil butiral) de la presente invención entre dos capas de vidrio para formar una pila, y luego la pila se lamina usando un proceso que no se realiza en autoclave. Tal como se usa en la presente memoria, una "pila" es cualquier construcción de múltiples capas que tiene varias capas individuales de materiales poliméricos, vidrio y, opcionalmente, otros tipos de capas, dispuestas en contacto entre sí. Se forma una pila antes de la laminación y, mediante el proceso de laminación, se forma la pila en un panel de vidrio de múltiples capas acabado.

En diversas realizaciones adicionales, se pueden agregar capas adicionales a una pila antes de la laminación, incluyendo, pero sin limitarse a, capas de película de polímero (como se describe a continuación), capas de láminas de polímero (como se describe a continuación), otras láminas de poli(vinil butiral) con contenido de hidroxilo residual relativamente bajo descritas anteriormente, y otras capas de vidrio.

En diversas realizaciones, se forma una pila que incluye dos láminas de poli(vinil butiral) de la presente invención entre las cuales se dispone una película de polímero. En otras realizaciones, una pila incluye una lámina de poli(vinil butiral) de la presente invención y una lámina de polímero entre las cuales se dispone una película de polímero. En general, cualquiera de las pilas descritas en este párrafo se puede formar con las capas poliméricas dispuestas entre dos hojas de vidrio.

En otras realizaciones, se forma una pila de dos capas que tiene la siguiente configuración: lámina de vidrio//poli(vinil butiral) de la presente invención//película de polímero//vidrio. La laminación de esta pila utilizando un proceso que no se realiza en autoclave da como resultado una bicapa en la que la segunda hoja de vidrio se retira separándola del resto del producto acabado en la interfaz de película de polímero//vidrio. Se pueden incorporar capas poliméricas adicionales en la bicapa recién descrita, cuando se desee, por ejemplo, utilizando dos iteraciones de lámina de poli(vinil butiral)//película de polímero entre las dos hojas de vidrio.

#### 45 **Procesos que no se realizan en autoclave**

Tal como se usa en la presente memoria, un "proceso que no se realiza en autoclave" para laminar ventanas de múltiples capas es un proceso de laminación que no requiere el uso de condiciones de autoclave estándar para lograr un producto laminado aceptable. Entre los procesos que no se realizan en autoclave se encuentran los procesos que no se realizan en autoclave de anillo o bolsa de vacío y los procesos que no se realizan en autoclave de rodillo compresor.

50

**Procesos que no se realizan en autoclave de anillo o bolsa de vacío**

5 Las láminas de polímero de la presente invención son útiles en procesos que no se realizan en autoclave de bolsa de vacío que no requieren una presión aplicada, distinta de la inducida mediante la aplicación de un vacío, para laminar un panel de vidrio de múltiples capas. Un proceso para emplear una técnica que no se realiza en autoclave de bolsa de vacío se describe en la patente de EE. UU 5.536.347 (en lo sucesivo, la patente '347). Las láminas de polímero con bajo contenido de humedad, como las descritas en la presente memoria, pueden mejorar la robustez del proceso y expandir la ventana operativa (temperatura de proceso) de los métodos que no se realizan en autoclave descritos en la patente '347.

10 Otro proceso que no se realiza en autoclave de vacío aplicado para el que son útiles las láminas de polímero de la presente invención emplean una cámara de vacío. El proceso "Vulcano" (Omnia, Italia) implica insertar un material de prelaminaoión o laminación previa en una cámara sellada, después de lo cual se ejerce vacío mientras se eleva la temperatura para realizar la laminación.

**Procesos que no se realizan en autoclave de presión aplicada**

15 Las láminas de polímero de la presente invención son particularmente útiles en procesos que no se realizan en autoclave de presión aplicada, que incluyen un método de rodillo compresor que emplea calor relativamente alto.

20 Se ha descrito un proceso de rodillo compresor particularmente útil en la solicitud de patente de EE. UU 2003/148114. En general, se juntan las láminas de vidrio y la lámina de poli(vinil butiral) y, opcionalmente, otras capas, y se retira el exceso de lámina de poli(vinil butiral) hacia el exterior de los bordes del vidrio recortando (formando una pre-prensa). El corte al tamaño apropiado se puede realizar antes o después del montaje, según se desee, o alternativamente después de la etapa de adhesión que se describe a continuación.

25 Las capas de la pre-prensa se llevan a una temperatura suficiente para adherir las capas juntas en una etapa posterior de adhesión. La temperatura de adhesión puede variar con la formulación de la capa de poli(vinil butiral) (u otra capa plástica utilizada). Para una capa intermedia de bajo módulo, se puede lograr suficiente adhesión para mantener las capas juntas a temperatura ambiente. Para la mayoría de los materiales laminares que contienen una única lámina de poli(vinil butiral) entre dos láminas de vidrio, se puede desarrollar suficiente adhesión a una temperatura de adhesión entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 130°C, preferiblemente entre aproximadamente 70°C y aproximadamente 100°C. Un montaje de vidrio//poli(vinil butiral)//vidrio, que en esta etapa se denomina una pre-prensa, se puede llevar a temperatura de adhesión en una unidad de precalentamiento que comprende un recinto de homo  
30 equipado con una disposición de tubos de calentamiento infrarrojos a través de los que se transporta el material laminar en un lecho de rodillos transportadores impulsados por un motor de accionamiento. De manera alternativa, para precalentar los materiales laminares, también se pueden usar calentadores de convección, microondas y otras formas equivalentes para suministrar calor, o combinaciones de los mismos.

35 A continuación, el montaje de la capa intermedia de vidrio y poli(vinil butiral) se somete a una presión de adhesión a corto plazo suficiente para retirar el exceso de aire interfacial de capa intermedia-vidrio, que provoca que las capas se adhieran unas a otras y que sella los bordes para evitar que vuelva a entrar aire. La combinación resultante de capas adheridas se denomina en la presente memoria un material material de prelaminaoión (o laminación previa) La técnica preferida para aplicar una presión de adhesión es utilizar un medio de rodillo compresor, que es conocido por los expertos en la técnica de fabricación de materiales laminares de vidrios de seguridad. Un medio de rodillo compresor puede consistir en un grupo de rodillos compresores opuestos con superficies resilientes, tales como caucho, que giran  
40 en direcciones opuestas para hacer pasar el montaje de pre-prensa a través de un hueco entre tales rodillos. La presión ejercida sobre el montaje en la aplicación de presión a corto plazo preferiblemente se aplica durante un período inferior a aproximadamente 15 minutos. Usando una aplicación de presión a corto plazo de rodillos de laminación, la aplicación de presión preferiblemente se realiza durante un período que oscila entre aproximadamente 0,02 a aproximadamente 100 segundos, más preferiblemente durante un período que oscila entre aproximadamente 0,04 a 50,0 segundos. Estos  
45 períodos de tiempo son similares en escala a las etapas de adhesión que se encuentran en las líneas de laminación convencionales, y mucho más cortos que el ciclo de presión de autoclave comercial típico de 60 a 150 minutos.

50 Sin embargo, la invención no se limita al uso de un medio de rodillo compresor para desarrollar la presión de adhesión y desaireación. Los medios para aplicar la presión de adhesión no son críticos siempre que se ejerza una aplicación mínima de presión a corto plazo sobre el material laminar. También se podrían utilizar bolsas inflables, una prensa que usa platinas, cintas continuas, rodillos múltiples o escalonados, o similares.

Tal como se usa en la presente memoria, la aplicación de presión de adhesión a corto plazo describe presión en un montaje de pre-prensa durante un período suficiente para desairear y adherir la capa intermedia al vidrio sin provocar necesariamente el flujo permanente de la capa intermedia ni forzar la disolución completa de aire en la capa intermedia como la que se observa utilizando una autoclave. La presión mínima que se debería aplicar preferiblemente es de al

5 menos aproximadamente 5 libras por pulgada cuadrada(34,47 kPa). El rodillo compresor es un medio preferido para efectuar una aplicación de presión a corto plazo. La huella de los rodillos (zona sobre la cual el rodillo aplica la presión) en el material laminar varía dependiendo del diseño del rodillo compresor, y en general es de aproximadamente 10 milímetros, si bien esta dimensión no es crucial. La fuerza ejercida por los rodillos sobre el material laminar oscila preferiblemente entre aproximadamente 2 y 2000 libras por pulgada lineal de rodillo (2-2000 PLI; 36-35720 kilogramos por metro lineal), si bien se pueden usar presiones fuera de este intervalo. El período durante el cual se aplica la presión de compresión varía con la velocidad del material laminar a través del rodillo compresor, pero en general no es inferior a 0,02 o superior a 100 segundos. Tal como lo entienden los expertos en la técnica, la presión ejercida por un montaje de rodillo compresor no es suficiente para lograr la combinación de resultados alcanzados en una autoclave de alta presión, es decir, impulsar aire en el poli(vinil butiral) a granel, eliminar la aspereza de la superficie del poli(vinil butiral), disminuir la tensión residual o promover la adhesión completa en la interfaz de poli(vinil butiral)/vidrio.

15 Después de aplicar la presión de adhesión, el material laminar adherido se calienta (en un horno, u opcionalmente en una autoclave a menos de la presión de autoclave estándar) durante un período y a una temperatura suficiente para desarrollar la adhesión, conformar la capa intermedia de poli(vinil butiral) a las superficies de y al espaciado entre los sustratos, y relajar las tensiones hasta niveles aceptables y disolver el aire. Este historial de calor puede ser similar al desarrollado en un proceso en autoclave convencional, pero no está limitado a ello. El montaje adherido puede tratarse térmicamente en tales dispositivos como una unidad de calentamiento acabada, incluyendo recintos de horno equipados con una disposición de tubos de calentamiento infrarrojos, a través de los que se transporta el montaje en un lecho de rodillos transportadores impulsados por un motor de accionamiento. De manera alternativa, también se pueden usar calentadores de convección, microondas y otras formas equivalentes para suministrar calor, o combinaciones de los mismos, para realizar el acabado de los materiales laminares.

25 En general, las temperaturas en el proceso descrito superan las temperaturas en autoclave típicas (120°C a 150°C), acelerando así el proceso de laminación. El acabado de los montajes de pre-prensado se puede realizar a aproximadamente la presión atmosférica, de acuerdo con este método de laminación, calentando hasta temperaturas que oscilan entre aproximadamente 115°C y 230°C con duraciones preferiblemente de aproximadamente de 0,5 a 180 minutos, y más preferiblemente aproximadamente 2 a 60 minutos. Las temperaturas de acabado en la región superior del intervalo de temperatura observado, aproximadamente 150°C a 220°C, se utilizan preferiblemente con las láminas de poli(vinil butiral) con bajo contenido de hidroxilo de la presente invención. Se pueden usar temperaturas inferiores con las láminas de poli(vinil butiral) con bajo contenido de hidroxilo de la presente invención para aplicaciones sensibles al calor, tales como las aplicaciones en las que se incluye una capa de poliéster, tal como poli(etilen tereftalato), en una pila de polímero.

35 Después del tratamiento térmico, se retiran los materiales laminares acabados del horno y se dejan enfriar. Se prefiere poner en práctica este proceso a presiones atmosféricas (no en autoclave). Si bien no se requieren las presiones en autoclave estándar según la presente invención, se pueden usar presiones limitadas, preferiblemente inferiores a aproximadamente 3 atmósferas para mejorar el acabado de los materiales laminares sin formación de burbujas.

40 También es posible llevar a cabo la etapa de acabado usando múltiples ciclos de calentamiento. Por ejemplo, un ciclo doble estaría caracterizado por una inmersión inicial en calor, un enfriamiento hasta una temperatura cercana a la temperatura ambiente, y una segunda inmersión en calor a una temperatura que puede ser igual o no a la temperatura de inmersión en calor inicial, y un enfriamiento final hasta la temperatura ambiente. Las temperaturas de acabado en cada uno de los ciclos de calentamiento pueden oscilar entre 115°C y 230°C durante 0,5 a 180 minutos. Las etapas de calentamiento se pueden realizar de forma continua, o pueden estar separadas por grandes períodos de tiempo, de modo que la etapa de enfriamiento y/o espera intermedia oscile entre 0 minutos y 50.000 minutos. Las temperaturas de la etapa de enfriamiento intermedia pueden oscilar entre -20°C y 100°C. El alcance de este método también incluye realizar las etapas de adhesión y acabado en distintos momentos. Por ejemplo, se podría producir en lotes una serie de materiales de prelamado, usando la parte de adhesión del proceso, que luego se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente. El acabado térmico final, como se describe en la presente memoria, se puede realizar más adelante cuando lo considere conveniente el encargado de la laminación (por ejemplo, unas horas después, el día siguiente o en cualquier otro momento). Este tipo de operación no continua se presta a un proceso en lotes, donde todos los materiales de prelamado se producen por anticipado, se organizan en estantes y se calientan juntos en una etapa de acabado final, similar a una etapa de acabado en autoclave, pero sin el uso de presión de autoclave.

#### **Lámina de polímero**

55 La siguiente descripción de "lámina de polímero" se aplica a láminas de polímero que se usan en paneles de múltiples capas de la presente invención que no son las láminas de poli(vinil butiral) con bajo contenido de hidroxilo que se describen anteriormente. Para las láminas de poli(vinil butiral) descritas anteriormente con el bajo contenido de hidroxilo residual definido, se aplica la siguiente descripción con la excepción de que el contenido de hidroxilo de las láminas de

poli(vinil butiral) descritas anteriormente se proporcionan en los intervalos que anteceden, y el polímero utilizado es poli(vinil butiral).

5 Tal como se usa en la presente memoria, una "lámina de polímero" significa cualquier composición de polímero termoplástico formado por cualquier método adecuado en una capa delgada que es adecuada por sí sola, o en pilas de más de una capa, para su uso como una capa intermedia que proporcione resistencia a la penetración y propiedades de retención del vidrio adecuadas a paneles de vidrio laminados. Se usa más comúnmente poli(vinil butiral) plastificado para formar láminas de polímero.

La siguiente sección describe los diversos materiales que se pueden usar para formar láminas de polímero de la presente invención.

10 En varias realizaciones de la presente invención, una capa de lámina de polímero tiene un espesor de entre 0,08 a 3,0 milímetros, 0,15 a 3,0 milímetros, 0,25 a 3,0 milímetros, 0,25 a 1,0 milímetros, 0,25 a 0,5 milímetros o 0,3 a 0,4 milímetros.

15 Las láminas de polímero de la presente invención pueden comprender cualquier polímero adecuado y, en una realización preferida, la lámina de polímero comprende poli(vinil butiral). En cualquiera de las realizaciones de la presente invención que se proporcionan en la presente memoria que comprenden poli(vinil butiral) como el componente polimérico de la lámina de polímero, se incluye otra realización donde el componente de polímero consiste en o consiste esencialmente en poli(vinil butiral). En estas realizaciones, se pueden usar cualquiera de las variaciones en aditivos, incluyendo plastificantes, descritas en la presente memoria con la lámina de polímero con un polímero que consiste en o consiste esencialmente en poli(vinil butiral).

20 En una realización, la lámina de polímero comprende un polímero basado en alcohol de poli(vinilo) parcialmente acetilados. En otra realización, la lámina de polímero comprende un polímero que se selecciona del grupo que consiste en poli(vinil butiral), poliuretano, cloruro de polivinilo, acetato de poli(etilenvinilo), combinaciones de estos, y similares. En realizaciones adicionales, la lámina de polímero comprende poli(vinil butiral) y uno o más polímeros adicionales. En cualquiera de las secciones de la presente memoria en donde los intervalos, valores, y/o métodos preferidos se dan específicamente para poli(vinil butiral) (por ejemplo, sin limitación, para plastificantes, porcentajes de componentes, espesores, y aditivos potenciadores de características), esos intervalos también aplican, si corresponde, a los otros polímeros y mezclas de polímeros descritos en la presente memoria tan útiles como los componentes en láminas de polímeros.

25 Para las realizaciones que comprenden poli(vinil butiral), el poli(vinil butiral) se puede producir mediante procesos de acetilación conocidos que implican hacer reaccionar alcohol de poli(vinilo)(PVOH) con butiraldehído en presencia de un catalizador ácido, seguido de la neutralización del catalizador, separación, estabilización, y secado de la resina.

30 En varias realizaciones, la resina usada para formar láminas de polímero de la presente invención comprende 10 a 35 por ciento en peso (% en peso) de grupos hidroxilo calculado como alcohol de poli(vinilo), 13 a 30% en peso de grupos hidroxilo calculado como alcohol de poli(vinilo), o 15 a 22% en peso de grupos hidroxilo calculado como alcohol de poli(vinilo). La resina también puede comprender menos de 15% en peso, 13% en peso, 11% en peso, 9% en peso, 7% en peso, 5% en peso, o menos de 3% en peso del acetato residual, siendo el resto un acetal, preferiblemente butiraldehído acetal, pero incluyendo opcionalmente otros grupos acetal en una cantidad menor, por ej., un grupo 2-etil hexanal(véase, por ejemplo, patente de EE. UU 5.137.954).

35 En diversas realizaciones, la lámina de polímero comprende poli(vinil butiral) que tiene un peso molecular de al menos 30.000, 40.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 120.000, 250.000, o al menos 350.000 gramos por mol (g/mol o Daltons). También se pueden agregar pequeñas cantidades de dialdehído o trialdehído durante la etapa de acetilación para aumentar el peso molecular hasta al menos 350 g/mol y ensanchar la distribución de peso molecular (véase, por ejemplo, las patentes de EE. UU 4.902.464; 4.874.814; 4.814.529; 4.654.179). Tal como se usa en la presente, el término "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en peso.

40 Se pueden usar diversos agentes de control de adhesión en las láminas de polímero de la presente invención, que incluyen acetato de sodio, acetato de potasio, y sales de magnesio.

45 Las sales de magnesio que se pueden usar con estas realizaciones de la presente invención, incluyen, pero no se limitan a, las 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-etil butirato) de magnesio (número Chemical Abstracts 79992-76-0). En diversas realizaciones de la presente invención, la sal de magnesio es bis(2-etil butirato) de magnesio.

Los aditivos se pueden incorporar en la lámina de polímero para potenciar su rendimiento en un producto final. Dichos aditivos incluyen, de modo no taxativo, los siguientes agentes: agentes antibloqueantes, plastificantes, tintes, pigmentos, estabilizantes (por ej., estabilizantes al ultravioleta), antioxidantes, retardadores de flama, absorbentes de UV, absorbentes de IR, y combinaciones de los aditivos que anteceden, y similares, como se conocen en la técnica.

5 En diversas realizaciones de láminas de polímero de la presente invención, las láminas de polímero pueden comprender 20 a 60, 25 a 60, 20 a 80, 10 a 70, o 10 a 100 partes de plastificante por partes por cien de resina (phr). Claro que se pueden usar otras cantidades según sea apropiado para la aplicación particular. En algunas realizaciones, el plastificante tiene un segmento de hidrocarburo de menos de 20, menos de 15, menos de 12, o menos de átomos de carbono.

10 La cantidad de plastificante se puede ajustar para ejercer efecto sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la lámina de poli(vinil butiral). En general, se agregan cantidades mayores de plastificante para reducir la  $T_g$ . Las láminas de polímero de poli(vinil butiral) de la presente invención pueden tener una  $T_g$  de, por ejemplo, 40°C o menos, 35°C o menos, 30°C, menos que 25°C, menos que 20°C, menos que 15°C, o menos que 10°C, mientras sea mayor que -15°C.

15 Se puede agregar cualquier plastificante adecuado a las resinas de polímero de la presente invención para formar las láminas de polímero. Los plastificantes usados en las láminas de polímero de la presente invención pueden incluir ésteres de un ácido polibásico o un alcohol polihídrico, entre otros. 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 los alquidos sebácicos modificados con aceite y mezclas de fosfatos y adipatos tal como se describe en la patente de EE. UU N.º 3.841.890 y adipatos, tales como los descritos en la patente de EE. UU N.º 4.144.217, y mezclas y combinaciones de los que anteceden. Otros plastificantes que se pueden usar son adipatos mixtos elaborados a partir de alcoholes de alquilo  $C_4$  a  $C_9$  y alcoholes de ciclo de  $C_4$  a  $C_{10}$ , tal como se describe en la patente de EE. UU N.º 5.013.779 y ésteres de adipato de  $C_6$  a  $C_8$ , tales como adipato de hexilo. En diversas realizaciones, el plastificante usado es adipato de dihexilo y/o di-(2 etilhexanoato) de trietilenglicol.

25 Se puede usar cualquier método adecuado para producir las láminas de polímero de la presente invención. Los detalles de los procesos adecuados para elaborar poli(vinil butiral) son conocidos por los expertos en la técnica (véase, por ejemplo, patente de EE. UU 2.282.057 y 2.282.026). En una realización, se puede usar el método de disolvente descrito en Vinyl Acetal Polymers, en Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3ª edición, volumen 8, páginas 381-399, de B.E. Wade (2003). En otra realización, se puede usar el método acuoso descrito allí. El poli(vinil butiral) está comercialmente disponible en diversas formas, por ejemplo, de Solutia Inc., St. Louis, Missouri como resina Butvar™.

30 Tal como se usa en la presente memoria, "resina" se refiere al componente polimérico (por ejemplo, poli(vinil butiral)) que se retira de la mezcla que resulta de los catalizadores ácidos y la neutralización posterior de los precursores poliméricos. La resina generalmente tendrá otros componentes además del polímero, por ejemplo, poli(vinil butiral), tales como acetatos, sales y alcoholes. Tal como se usa en la presente memoria, "fundido" se refiere a una mezcla fundida de resina con un plastificante y opcionalmente otros aditivos, por ejemplo, agentes antibloqueantes.

40 Un método ejemplar para formar una lámina de poli(vinil butiral) comprende extrudir poli(vinil butiral) fundido que comprende resina, plastificante y aditivos, el fundido, forzando al fundido a pasar una boquilla de extrusión a través de (por ejemplo, una boquilla que tiene una abertura que es sustancialmente mayor en una dimensión que en una dimensión perpendicular). Otro método ejemplar para formar una lámina de poli(vinil butiral) comprende colar un fundido de una boquilla sobre un rodillo, solidificar la resina y posteriormente retirar la resina solidificada como una lámina.

### **Película de polímero**

45 Tal como se usa en la presente memoria, una "película de polímero" se refiere a una capa de polímero rígida y relativamente fina que funciona como una capa potenciadora de comportamiento. Las películas de polímero difieren de las láminas de polímero, tal como se usa en la presente memoria, en que las películas de polímero no proporcionan por sí mismas las propiedades de resistencia a la penetración y de retención de vidrio necesarias a una estructura vitrificada de múltiples capas, sino que proporciona mejoras en el comportamiento, tales como carácter de absorción infrarrojo. El poli(etilen tereftalato) es el más comúnmente usado como una película de polímero.

50 Las películas de polímero usadas en la presente invención pueden ser cualquier película adecuada que sea suficientemente rígida para proporcionar una superficie estable relativamente plana, por ejemplo, aquellas películas de polímero usadas convencionalmente como una capa potenciadora del comportamiento en paneles de vidrio de múltiples capas. La película de polímero es preferiblemente ópticamente transparente (es decir, los objetos adyacentes a un lado de la capa pueden observarse de forma cómoda por el ojo de un observador particular de la capa desde el otro lado), y normalmente tiene un mayor, en algunas realizaciones significativamente mayor, módulo de tracción independientemente de la composición del de la lámina de polímero adyacente. En diversas realizaciones, la película de

polímero comprende un material termoplástico. Entre los materiales termoplásticos que tienen propiedades adecuadas están los nylons, poliuretanos, acrílicos, policarbonatos, poliolefinas, tales como polipropileno, acetatos y triacetatos de celulosa, polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo y similares. En diversas realizaciones, la película de polímero comprende materiales tales como películas termoplásticas que se vuelven a estirar que tienen las propiedades observadas, que incluyen poliésteres. En diversas realizaciones, la película de polímero comprende o consiste en poli(etilen tereftalato), y, en diversas realizaciones, el tereftalato de polietileno se estiró biaxialmente para aumentar la resistencia, y/o se estabilizó por calor para proporcionar características de contracción baja cuando se somete a temperaturas elevadas (por ejemplo, menor que 2% de contracción en ambas direcciones después de 30 minutos a 150°C).

En diversas realizaciones, la película de polímero puede tener un espesor de 0,013 milímetros a 0,20 milímetros, 0,025 milímetros a 0,1 milímetros, o 0,04 a 0,06 milímetros. Opcionalmente, la película de polímero puede tratarse o recubrirse superficialmente de con una capa de comportamiento funcional para mejorar una o más propiedades, tales como la adhesión o la reflexión de radiación infrarroja. Estas capas de comportamiento funcional incluyen, por ejemplo, una pila de múltiples capas para reflejar la radiación solar infrarroja y transmitir la luz visible cuando se expone a la luz solar. Esta pila de múltiples capas se conoce 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 15 Angstroms de espesor (por ejemplo dos) capas dieléctricas ópticamente cooperantes depositadas secuencialmente. Como también se sabe (véase, por ejemplo, las patentes de EE. UU 4.017.661 y 4.786.783), la o las capas metálicas pueden calentarse opcionalmente por resistencia eléctrica para descongelar o eliminar la condensación de cualquier capa de vidrio asociada. En la solicitud europea publicada N.º 0157030 se describen diversas técnicas de tratamiento de superficie y recubrimiento para películas de poli(etilen tereftalato) y otras películas de polímero que se pueden usar con la presente invención. Las películas de polímero de la presente invención también pueden incluir un revestimiento duro y/o capa anticondensación, como se conoce en la técnica. Las películas de polímero de la presente invención también pueden incluir pigmentos, patrones impresos e imágenes, como se conoce en la técnica.

La presente invención incluye métodos para fabricar un panel de vidrio de múltiples capas, que comprende el uso de un proceso que no se realiza en autoclave de presión aplicada, tal como se describe en la presente memoria, para formar un panel de vidrio de múltiples capas que comprende una lámina de poli(vinil butiral) que tiene un contenido de humedad, a una humedad relativa de 25%, de menos que 0,35, menos que 0,30, menos de 0,25, o menos de 0,20 como un porcentaje en peso de la lámina, y/o un contenido de hidroxilo residual de 10,0 a 18,0, 12 a 18,0, 14,0 a 17,0, o menos de 18,0, menos de 16,0, menos de 14,0, o menos de 12,0 medido como porcentaje en peso de alcohol de poli(vinilo)de la resina de poli(vinil butiral) usada para formar la lámina.

La presente invención también incluye métodos para fabricar un panel de vidrio de múltiples capas, que comprende formar una pila de cualquiera de las construcciones en capas dadas en la presente memoria, y laminar la pila usando un proceso que no se realiza en autoclave de presión aplicada.

La presente invención incluye paneles vitrificados de múltiples capas y específicamente paneles de vidrio de múltiples capas, tales como vidrio blindado de seguridad y parabrisas para automóviles, fabricados mediante cualquiera de los métodos de la presente invención.

Además de las realizaciones dadas anteriormente, otras realizaciones comprenden un sustrato vitrificado rígido distinto del vidrio. En estas realizaciones, el sustrato rígido puede comprender acrílico, Plexiglass®, Lexan®, y otros plásticos, tales como policarbonato, que se usan convencionalmente como vitrificados.

Se describirán ahora diversas características de lámina de polímero y/o vidrio laminado y técnicas de medición para su uso con la presente invención.

El contenido de humedad de una lámina de polímero se determina usando un Karl Fischer Automatic Titroprocessor (Brinkmann Karl Fischer Metrohm® modelo #831 Coulometer en tándem con Brinkmann Karl Fischer modelo #832 Thermoprep - disponible en Brinkmann Instruments, Westbury, Nueva York). Usando esta configuración, se usa la norma ASTM D6304-04a para determinar el contenido de humedad.

La claridad de una lámina de polímero y particularmente una lámina de poli(vinil butiral) se puede determinar midiendo el valor de opacidad que es una cuantificación de luz que no se transmite a través de la lámina. El porcentaje de opacidad se puede medir de acuerdo con la siguiente técnica. Se puede usar un aparato para medir la cantidad de opacidad, un Medidor de opacidad, Modelo D25, que está disponible en Hunter Associates (Reston, VA), de acuerdo con ASTM D1003-61 (Reaprobado en 1977)-Procedimiento A, usando Iluminante C, a un ángulo de observador de 2 grados. En diversas realizaciones de la presente invención, el porcentaje de opacidad es inferior al 5%, inferior al 3% e inferior al 1%.



Se puede medir la adhesión por golpe de acuerdo con la siguiente técnica, y cuando se menciona "golpe" en la presente memoria para cuantificar la adhesión de una lámina de polímero al vidrio, se usa la siguiente técnica para determinar el golpe. Se preparan muestras de vidrio laminar de dos capas con condiciones de laminación en autoclave estándar. Los materiales laminares se enfrían a aproximadamente -17°C (0 °F) y se golpean manualmente con un martillo para romper el vidrio. Después, se retiran todos los vidrios rotos que no se adhieren a la lámina de poli(vinil butiral), y la cantidad de vidrio restante adherido a la lámina de poli(vinil butiral) se compara visualmente con un conjunto de patrones. Los patrones corresponden a una escala en la cual diversos grados de vidrio permanecen adheridos a la lámina de poli(vinil butiral). En particular, a un patrón de golpe de cero, no permanece vidrio adherido a la lámina de poli(vinil butiral). A un patrón de golpe de 10, el 100% del vidrio permanece adherido a la lámina de poli(vinil butiral). Para los paneles de vidrio laminado de la presente invención, diversas realizaciones proporcionan un golpe de al menos 3, al menos 5, al menos 8, al menos 9 o 10. Otras realizaciones proporcionan un golpe de 8 a 10, inclusive.

El "índice de amarilleo" de una lámina de polímero se puede medir de acuerdo con lo siguiente: se forman discos moldeados transparentes de lámina de polímero de 1 cm de espesor, con superficies poliméricas lisas que son básicamente planas y paralelas. El índice se mide de acuerdo con la norma ASTM método D 1925, "Standard Test Method for Yellowness Index of Plastics" a partir de la transmitancia de luz espectrofotométrica en el espectro visible. Los valores se corrigen a 1 cm de espesor usando el espesor de la muestra medida. En diversas realizaciones de la presente invención, una lámina de polímero puede tener un índice de amarillamiento de 12 o menos, 10 o menos u 8 o menos.

En virtud de la presente invención, se proporcionan capas intermedias de bajo contenido de humedad con bajo contenido de hidroxilo residual para su uso en procesos de laminación que no se realizan en autoclave, donde en general se prefieren las capas intermedias con bajo contenido de humedad.

Ejemplo 1

Se preparan láminas de poli(vinil butiral) a partir de dos conjuntos de resinas. La primera resina tiene un contenido de poli(vinil alcohol) residual de 18,7%, un contenido de acetato de poli(vinilo) residual de 1-2%, y un contenido de poli(vinil butiral) de 80%, y la segunda resina tiene un contenido de poli(vinil alcohol) residual de 16,0%, un contenido de acetato de poli(vinilo) residual de 1-2%, y un contenido de poli(vinil butiral) de 82-83%. A estas resinas, se agregan 39 partes por cien de resina de bis-(2-etil)hexanoato de trietilenglicol como plastificante, y las láminas de polímero que tienen un espesor de 0,76 mm (0,030 pulgadas) se extruyen y se les da forma de láminas. Se preparan cinco láminas de cada tipo, se colocan en una cámara ambiental, y se acondicionan durante tres horas a diversas humedades relativas y una temperatura de aire de 70°C.

Se mide el contenido de humedad de equilibrio de las láminas resultantes de acuerdo con la técnica descrita en cualquier otra parte de la presente memoria. Los resultados se muestran en la tabla que figura a continuación.

Humedad relativa	Contenido de humedad de la lámina – 18,7% de resina de alcohol de poli(vinilo)	Contenido de humedad de la lámina – 16,0% de resina de alcohol de poli(vinilo)
9,0	0,117	0,105
16,0	0,251	0,193
27,0	0,415	0,329
40,0	0,702	0,553
62,0	1,332	1,018

Si bien la invención se ha descrito con referencia a las realizaciones ejemplares, los expertos en la técnica entenderán que se pueden realizar diversos cambios y que los elementos de las mismas pueden ser sustituidos por equivalentes sin apartarse del alcance de la invención. Además, se pueden realizar muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no esté limitada a las realizaciones particulares descritas como el mejor modo contemplado para realizar esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones comprendidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Se entiende que las figuras no se dibujan a escala a menos que se indique de otro modo.

**REVINDICACIONES**

1. Un método de fabricación de un panel de vidrio de múltiples capas, que comprende:  
5 formar una pila, donde dicha pila comprende una capa de vidrio y una lámina de polímero que comprende poli(vinil butiral), en donde dicha lámina de polímero comprende menos de 0,25 por ciento de humedad en peso cuando se deja que se equilibre a 25% de humedad relativa, y se ha formado a partir de una resina de poli(vinil butiral) que tiene 10,0 a 18,0 por ciento en peso de contenido de hidroxilo residual; y,  
laminar dicha pila usando un proceso que no se realiza en autoclave.
2. El método de la reivindicación 1, donde dicha resina tiene 12,0 a 18,0 por ciento en peso de contenido de hidroxilo residual.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, donde dicha resina tiene 13,0 a 17,5 por ciento en peso de contenido de hidroxilo residual.
4. El método de la reivindicación 1, donde dicha lámina de polímero comprende menos de 0,15 por ciento en peso de humedad.
5. El método de la reivindicación 1, donde dicha pila comprende adicionalmente una segunda hoja de vidrio.
- 15 6. El método de la reivindicación 1, donde dicha pila comprende adicionalmente una película de polímero.
7. El método de la reivindicación 1, donde dicha pila comprende adicionalmente una segunda lámina de polímero.
8. El método de la reivindicación 1, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave es un proceso que no se realiza en autoclave de presión aplicada.
- 20 9. El método de la reivindicación 8, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave es un proceso que no se realiza en autoclave de rodillo compresor.
10. El método de la reivindicación 9, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave de rodillo compresor comprende procesar dicho panel de vidrio de múltiples capas a una presión de no más de 3 atmósferas.
- 25 11. El método de la reivindicación 9, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave de rodillo compresor comprende formar un material de prelamina a una temperatura de procesamiento de aproximadamente 115°C a aproximadamente 230°C.
12. El método de la reivindicación 9, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave de rodillo compresor comprende el uso de un rodillo compresor durante menos de aproximadamente 100 segundos.
- 30 13. El método de la reivindicación 9, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave de rodillo compresor comprende el uso de un rodillo compresor a menos de aproximadamente 2.000 libras por pulgada (137,90 kPa) lineal de rodillo.
14. El método de la reivindicación 9, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave de rodillo compresor no requiere el uso de condiciones a vacío.
15. El método de la reivindicación 8, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave es un proceso en bolsa de vacío.
- 35 16. El método de la reivindicación 1, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave es un proceso en cámara de vacío.
17. El método de la reivindicación 1, donde dicho proceso que no se realiza en autoclave es un proceso en bolsa de vacío.
- 40 18. El método de la reivindicación 17, donde dicho proceso en bolsa de vacío incluye las etapas de proporcionar un calor en vacío para sellar dicho panel de vidrio de múltiples capas.
19. Un método de fabricación de un panel de vidrio de múltiples capas, que comprende:  
formar una pila, en donde dicha pila comprende una primera capa de vidrio, una segunda capa de vidrio, y una o más capas de polímero dispuestas entre dicha primera capa de vidrio y dicha segunda capa de vidrio, en donde dichas una o

más capas de polímero comprenden una lámina de polímero que comprende poli(vinil butiral), en donde dicha lámina de polímero comprende menos de 0,35 por ciento en peso de humedad cuando se deja que se equilibre a 25% de humedad relativa, y se forma a partir de resina de poli(vinil butiral) que comprende 10,0 a 18,0 por ciento en peso de contenido de hidroxilo residual; y

- 5 laminar dicha pila usando un proceso que no se realiza en autoclave de rodillo compresor.