

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 067**

51 Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011** **E 11746077 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2015** **EP 2598327**

54 Título: **Materiales reticulables para laminados de seguridad**

30 Prioridad:

30.07.2010 US 369652 P

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

14.08.2015

73 Titular/es:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)

1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US

72 Inventor/es:

PREJEAN, GEORGE WYATT;
SAMUELS, SAM LOUIS y
BENNETT, ALISON MARGARET ANNE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 543 067 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

Materiales reticulables para laminados de seguridad

Campo de la invención

- 5 En la presente memoria descriptiva se proporcionan laminados de seguridad que comprenden una lámina polimérica reticulable de capa intermedia formada por composiciones de copolímeros de etileno que comprenden mezclas de copolímeros de etileno/ionómeros.

Antecedentes de la invención

- 10 Varias patentes y publicaciones se citan en esta descripción con el fin de describir más completamente el estado de la técnica a la que pertenece esta invención. La descripción completa de cada una de estas patentes y publicaciones se incorpora por referencia en la presente memoria descriptiva.

- 15 Los laminados de seguridad han estado en producción comercial durante casi un siglo y se han utilizado en aplicaciones que requieren un material laminar que presente un alto grado de transparencia y de resistencia a los impactos. Por ejemplo, los laminados de seguridad han sido ampliamente utilizados en la industria del automóvil como parabrisas o ventanillas laterales debido a que las estructuras laminadas se caracterizan por una alta resistencia a los impactos y a la penetración y porque no esparcen fragmentos de vidrio y residuos cuando se rompen. Más recientemente, los laminados de seguridad también se han incorporado en la construcción de estructuras tales como ventanas, paredes, escaleras, y otras similares.

- 20 Los laminados de seguridad simples consisten típicamente en un emparedado de dos láminas o paneles de vidrio unidos uno al otro con una capa intermedia de una lámina polimérica. Una o ambas de las láminas de vidrio puede ser sustituida por láminas poliméricas rígidas transparentes ópticamente, tales como láminas hechas de policarbonato. Los laminados de vidrio de seguridad han evolucionado adicionalmente para incluir múltiples capas de láminas de vidrio y poliméricas unidas unas a las otras con capas intermedias de láminas poliméricas.

- 25 Las capas intermedias utilizadas en los laminados de seguridad están hechas típicamente de láminas de polímero relativamente gruesas, que presentan tenacidad y capacidad de unión al vidrio en el caso de que se produzca una grieta o choque. Los materiales de las capas intermedias ampliamente utilizados incluyen composiciones complejas de múltiples componentes en base a poli (vinil butiral), poli (uretano), y copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

- 30 Los ionómeros son copolímeros producidos por la neutralización parcial o total de los grupos de ácidos carboxílicos de polímeros precursores o progenitores que son copolímeros de ácidos que comprenden residuos copolimerizados de α -olefinas y de ácidos carboxílicos insaturados α,β -etilénicamente. Se conoce el uso de láminas de capas intermedias de ionómeros en laminados de seguridad. Véase, por ejemplo, las Patentes norteamericanas números 3.344.014; 3.762.988; 4.663.228; 4.668.574; 4.799.346; 5.759.698; 5.763.062; 5.895.721; 6.150.028; 6.265.054; y 6.432.522, las Publicaciones de Solicitud de Patente números 20020155302; 20020155302; 20060182983; 20070092706; 20070122633; 20070289693; 20080044666, y las Publicaciones de Solicitud de Patente PCT números WO9958334; WO2006057771; y WO2007149082.

- 35 Por otra parte, la Publicación de Solicitud de Patente PCT número. WO2010051525 describe laminados de seguridad con una capa intermedia que comprende un ionómero que es el producto neutralizado de un copolímero de ácido precursor. De manera similar, la Solicitud de Patente norteamericana número US20040161623 describe un laminado que tiene al menos una capa de un ionómero y al menos una capa de un polímero de ácido o mezcla de un polímero de ácido y de poliolefina termoplástica.

- 40 El documento WO2010051222 enseña un módulo de célula solar que comprende una capa de célula solar y una lámina de ionómero, en el que la lámina de ionómero comprende un ionómero que es el producto neutralizado de un copolímero de ácido precursor. La Solicitud de Patente norteamericana número 20060084763 describe una película obtenida a partir de una mezcla de al menos dos copolímeros que se distinguen químicamente, que son obtenidos de la copolimerización de etileno con un ácido carboxílico insaturado etilénicamente.

- 45 La Publicación de Solicitud de Patente PCT WO2011014777 enseña una composición de mezcla que es útil como capa encapsulante reticulable y que consiste esencialmente en dos copolímeros de etileno y opcionalmente de uno o más aditivos.

- 50 Por consiguiente, existe una necesidad de desarrollar una composición polimérica mejorada que sea útil en los laminados de seguridad para que se pueda conseguir una transparencia adicional, una adherencia mejorada y una resistencia a los impactos mejorada.

Sumario de la invención

Se proporciona en la presente memoria descriptiva un laminado de seguridad que comprende (A) al menos una capa de lámina rígida o al menos una capa de película; y (B) al menos una capa intermedia polimérica que

comprende una mezcla reticulada o reticulable de Copolímero de Etileno 2 y un ionómero de Copolímero de Etileno 1.

El primer copolímero de etileno (Copolímero de Etileno 1) comprende unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente una primera olefina que tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$, y una segunda olefina que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$. El segundo copolímero de etileno (Copolímero de Etileno 2) consiste esencialmente en unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente una primera olefina que tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$, y una tercera olefina que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{D}$. R^1 , R^3 y R^4 representan hidrógeno o un grupo alquilo; R^2 representa un grupo alquilo; y D representa una fracción que contiene un grupo epoxi.

Además se proporciona en la presente memoria descriptiva una composición de mezcla que es útil como una capa intermedia polimérica reticulable y que consiste esencialmente en dos copolímeros de etileno y opcionalmente uno o más aditivos. El primer copolímero de etileno comprende unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente una primera olefina que tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$, y una segunda olefina que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$. Al menos una porción de los grupos ácidos carboxílicos en la segunda olefina es neutralizada para formar sales de carboxilato. El segundo copolímero de etileno consiste esencialmente en unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente una primera olefina que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$, y una tercera olefina que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{D}$. R^1 , R^3 y R^4 representan hidrógeno o un grupo alquilo; R^2 representa un grupo alquilo; y D representa una fracción que contiene un grupo epoxi.

Descripción detallada de la invención

Las definiciones que siguen se aplican a los términos tales como se usan a lo largo de esta memoria descriptiva, a no ser que estén limitadas de otro modo en casos específicos.

Los términos técnicos y científicos que se utilizan en la presente memoria descriptiva tienen los significados que son comúnmente entendidos por un experto normal en la técnica a la que esta invención pertenece. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, incluyendo las definiciones de la presente memoria descriptiva, prevalecerá.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "incluyendo", "contiene", "que se caracteriza por", "tiene", "teniendo", o cualquier otra variación de los mismos, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado solamente a estos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal proceso, método, artículo o aparato.

La frase transicional "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado en la reivindicación, cerrando la reivindicación a la inclusión de materiales que no sean los indicados a excepción de las impurezas normalmente asociadas con los mismos. Cuando la frase "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación en lugar de inmediatamente después del preámbulo, solamente limita el elemento que se establece en esta cláusula; otros elementos no están excluidos de la reivindicación en su totalidad.

La frase transicional "que consiste esencialmente en" limita el alcance de la reivindicación a los materiales o etapas especificadas y aquellas que no afectan materialmente a la o las características básicas y novedosas de la invención reivindicada. Una reivindicación "que consiste esencialmente en" ocupa una posición intermedia entre las reivindicaciones cerradas que se escriben en un formato "que consiste en" y reivindicaciones totalmente abiertas que están redactadas en un formato "que comprende". Los aditivos opcionales tal como se definen en la presente memoria descriptiva, a un nivel que es apropiado para tales aditivos, y las impurezas menores no están excluidos de una composición por la expresión "consiste esencialmente en".

Cuando una composición, un proceso, una estructura, o una porción de una composición, de un proceso, o de una estructura, se describe en la presente memoria descriptiva usando un término abierto, tal como "que comprende", a no ser que se indique lo contrario, la descripción también incluye una realización que "consiste esencialmente en" o "consiste en" los elementos de la composición, el proceso, la estructura, o la porción de la composición, del proceso, o de la estructura.

El término "sustancialmente libre", como se usa en la presente memoria descriptiva con respecto a una composición y a un componente, se refiere a una composición que incluye no más de una cantidad adventicia del componente. Establecido de forma alternativa, la composición no incluye ninguna cantidad añadida de componente, sólo la cantidad que está presente comúnmente en las materias primas a partir de las que se produce la composición. En algunos materiales disponibles comercialmente, el nivel de componentes adventicios es menor que menos del 2,5%, 1,0%, menos del 0,5%, o menos del 0,1% en peso, en base al peso del material disponible comercialmente.

Los artículos "un" y "una" pueden ser empleados en conexión con diversos elementos y componentes de las composiciones, procesos o estructuras que se describen en la presente memoria descriptiva. Esto es simplemente por conveniencia y para dar una idea general de las composiciones, procesos o estructuras. Tal descripción incluye "uno o al menos uno" de los elementos o componentes. Por otra parte, como se usa en la presente memoria descriptiva, los artículos singulares también incluyen una descripción de una pluralidad de elementos o componentes, a menos que sea evidente de un contexto específico que el plural está excluido.

El término "o", como se usa en la presente memoria descriptiva, es inclusivo; es decir, la frase "A o B" significa "A, B, o ambos A y B". Más específicamente, una condición "A o B" se satisface por cualquiera de lo que sigue: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no presente); A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente); o ambos A y B son verdaderos (o presentes). El término de exclusión "o" se designa en la presente memoria descriptiva por términos tales como "A o B" y "uno de A o B", por ejemplo.

Además, los intervalos establecidos en la presente memoria descriptiva incluyen sus puntos finales a no ser que se indique expresamente lo contrario. Además, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da como un intervalo, uno o más intervalos preferidos o una lista de valores superiores preferibles y valores inferiores preferibles, esto se debe entenderse como que se describen específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite superior del intervalo o valor preferido y cualquier límite inferior del intervalo o valor preferido, sin importar si tales pares se describen por separado. El alcance de la invención no se limita a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

Cuando los materiales, métodos, o maquinaria se describen en la presente memoria descriptiva con el término "conocido por los expertos en la técnica", "convencional" o una palabra o frase sinónima, el término significa que los materiales, métodos y maquinaria que son convencionales en el momento de la presentación de la presente solicitud están incluidos por esta descripción. También se incluyen materiales, métodos y maquinaria que no son actualmente convencionales, sino que serán reconocidos en la técnica como adecuado para un propósito similar.

A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes, partes, relaciones, y cantidades similares están definidos en peso.

A menos que se especifique lo contrario en circunstancias limitadas, todos los caudales de flujo de masa fundida se miden de acuerdo con el método ASTM D1238 a una temperatura de masa fundida del polímero de 190°C y con un peso de 2,16 kg. Por otra parte, los términos caudal de flujo de masa fundida (MFR), índice de flujo de masa fundida (IFM) e índice de masa fundida (MI) son sinónimos y se utilizan de manera intercambiable en la presente memoria descriptiva.

Tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, el término "copolímero" se refiere a polímeros que comprenden unidades copolimerizadas resultantes de la copolimerización de dos o más comonómeros. En lo que a esto se refiere, un copolímero puede ser descrito en la presente memoria descriptiva con referencia a sus comonómeros constituyentes o a las cantidades de sus comonómeros constituyentes, por ejemplo, "un copolímero que comprende etileno y 15% en peso de ácido acrílico", o una descripción similar. Una descripción de este tipo puede ser considerada informal puesto que no se refiere a los comonómeros como unidades copolimerizadas; puesto que no incluye una nomenclatura convencional para el copolímero, por ejemplo, la nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC); puesto que no utiliza la terminología de producto por proceso; o por otra razón. Sin embargo, como se utiliza en la presente memoria descriptiva, una descripción de un copolímero con referencia a sus comonómeros constituyentes o a las cantidades de sus comonómeros constituyentes significa que el copolímero contiene unidades copolimerizadas (en las cantidades especificadas cuando se especifica) de los comonómeros especificados. De ello se desprende como un corolario que un copolímero no es el producto de una mezcla de reacción que contiene comonómeros dados en cantidades dadas, a menos que se indique expresamente que es así en circunstancias limitadas.

El término "dipolímero" se refiere a polímeros que consisten esencialmente en dos monómeros, y el término "terpolímero" se refiere a polímeros que consisten esencialmente en tres monómeros.

El término "copolímero de ácido" tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva se refiere a un polímero que comprende unidades polimerizadas de una olefina α , un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado, y opcionalmente otro u otros comonómeros adecuados, tales como un éster de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado.

El término "(met) acrílico", como se usa en la presente memoria descriptiva, solo o en forma combinada, tal como "(met) acrilato", se refiere a acrílico o metacrílico, por ejemplo, "ácido acrílico o ácido metacrílico", o "acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo".

Los términos "grupo epoxi", "grupo de óxido de etileno" y "anillo de oxirano" son sinónimos y se usan de forma intercambiable en la presente memoria descriptiva para referirse a un grupo sustituido o no sustituido que tiene la fórmula $-CROCR_2$, en la que el átomo de oxígeno está unido a dos átomos de carbono y los átomos de carbono están unidos el uno al otro. Cuando los grupos R son átomos de hidrógeno, el grupo óxido de etileno no está sustituido. El grupo óxido de etileno puede estar monosustituido o polisustituido. Establecido de forma alternativa, uno, dos o tres de los grupos R pueden ser distintos que átomos de hidrógeno.

Los términos "grupo alquilo" y "grupo alquileo", como se usan en la presente memoria descriptiva solos o en forma combinada, tal como, por ejemplo, "grupo alcoxi", se refieren a grupos de hidrocarburos saturados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y que pueden ser ramificados o no ramificados. Un grupo alquilo tiene un enlace a un átomo de carbono disponible para la sustitución, y un grupo alquileo tiene dos enlaces a uno o más átomos de carbono disponibles para la sustitución.

Por último, el término "ionómero" tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva se refiere a un polímero que comprende grupos iónicos que son sales de carboxilato, por ejemplo, carboxilatos de amonio, carboxilatos de metales alcalinos, carboxilatos alcalinotérreos, carboxilatos de metales de transición y/o combinaciones de tales carboxilatos. Tales polímeros se producen generalmente por medio de neutralización parcial o total de los grupos ácidos carboxílicos de polímeros precursores o progenitores que son copolímeros de ácidos, como se define en la presente memoria descriptiva, por ejemplo por reacción con una base. Un ejemplo de un ionómero de metal alcalino tal como se usa en la presente memoria descriptiva es un ionómero de sodio (o un ionómero mixto neutralizado con sodio), por ejemplo un copolímero de etileno y ácido metacrílico en el que la totalidad o una porción de los grupos de ácido carboxílico de las unidades de ácido metacrílico copolimerizadas están en forma de grupos de carboxilato de sodio.

En la presente memoria descriptiva se proporciona un laminado de seguridad que comprende al menos una capa de lámina rígida o al menos una capa de película y al menos una lámina de capa intermedia, en el que la lámina de capa intermedia comprende una composición de copolímeros de etileno.

El laminado de seguridad comprende una mezcla de un ionómero de Copolímero de Etileno 1 (composición de ionómeros) con Copolímero de Etileno 2. Otro laminado de seguridad comprende una mezcla de un ionómero de Copolímero de Etileno 1 (composición de ionómeros) con Copolímero de Etileno 2, en la que la mezcla está reticulada, al menos parcialmente.

Los Copolímeros de Etileno 1 y 2 y la reacción de reticulación entre ellos se describen en detalle en la Publicación de Solicitud de Patente norteamericana número 2011/0023943 por George W. Prejean (en la presente memoria descriptiva y en lo que sigue "Prejean") y en la Solicitud de Patente norteamericana número 12/847.293, por Prejean et al., presentada el 30 de julio de 2010. Brevemente, sin embargo, el Copolímero de Etileno 1 es un copolímero que comprende unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente de una primera olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ y de una segunda olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$, en las que R^1 es hidrógeno o un grupo alquilo; R^2 es un grupo alquilo, y R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo.

Las primeras olefinas adecuadas que tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ incluyen, sin limitación, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, y metacrilato de butilo. Preferiblemente, la primera olefina que tiene la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ se selecciona del n-acrilato de butilo, iso acrilato de butilo, metacrilato de metilo y n-metacrilato de butilo. Las segundas olefinas adecuadas que tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ incluyen, sin limitación, ácidos acrílicos y ácidos metacrílicos.

Además, el Copolímero de Etileno 1 puede comprender además opcionalmente otros comonómeros adicionales adecuados, tales como ácidos carboxílicos insaturados que tienen de 2 a 10, o preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, o derivados de los mismos. Los derivados de ácidos adecuados incluyen anhídridos de ácido, amidas y ésteres. Se prefieren los ésteres. Ejemplos específicos de ésteres preferidos de ácidos carboxílicos insaturados son descritos por Prejean. Ejemplos de comonómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, metil (met) acrilatos, butil (met) acrilatos, acetatos de vinilo, y combinaciones de dos o más de los mismos.

Sin embargo, ni la primera olefina ni la segunda olefina ni el otro comonómero adicional adecuado son un ácido dicarboxílico o un diéster, monoéster o anhídrido de un ácido dicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, y otros similares. Además, el Copolímero de Etileno 1 preferiblemente no incorpora otros comonómeros en cualquier cantidad significativa. Indicado de forma alternativa, es preferible que el Copolímero de Etileno 1 consista esencialmente en residuos copolimerizados de etileno y la segunda olefina, o que el Copolímero de Etileno 1 consista esencialmente en residuos copolimerizados de etileno, la primera olefina opcional y la segunda olefina.

El Copolímero de Etileno 1 comprende de 5% a 40% en peso, o de 10% a 35% en peso, o de 10% a 30% en peso de residuos copolimerizados de la primera olefina de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$, cuando la primera olefina está presente. El Copolímero de Etileno 1 comprende, además, de 2% a 30% en peso, o de 5% a 20% en peso, o de 5% a 15% en peso, en base al peso total del copolímero, de residuos copolimerizados de la olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$. El resto de Copolímero de Etileno 1 comprende residuos de etileno copolimerizado y hasta el 5% en peso de comonómeros adicionales opcionales, si los hay. Estos porcentajes en peso se basan en el peso total del Copolímero de Etileno 1.

Además, el Copolímero de Etileno 1 tiene un caudal de flujo de masa fundida o índice de fusión (MFR o MI) de 5 g/10 min o superior, o de 30 g/10 min o superior, o de 30 a 500 g/10 min, o de 60 g/10 min o superior, o de 60 a 200 g/10 min, determinado de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C y bajo un peso de 2,16 kg.

En un ejemplo particular, el Copolímero de Etileno 1 es un copolímero de ácido acrílico/acrílico de etileno/n-butilo, tales como los disponibles en E. I du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE ("DuPont") bajo la marca comercial Nucrel®.

El Copolímero de Etileno 1 es un ionómero. En particular, al menos una porción de los grupos de ácido carboxílico del Copolímero de Etileno 1 se neutraliza para formar sales de carboxilato. Los ionómeros y métodos de sintetizar ionómeros han sido descritos extensivamente en otros lugares, por ejemplo en la Patente norteamericana número

5.028.674, y en la Solicitud de patente norteamericana número 12/610.678, presentada el 2 de noviembre de 2009, y las referencias citadas en las mismas. Para obtener los ionómeros utilizados en la presente memoria descriptiva, los copolímeros de ácido precursor pueden ser neutralizados por cualquier procedimiento convencional, tal como los descritos en las patentes norteamericanas números 3.404.134 y 6.518.365.

- 5 Los niveles de neutralización preferidos son hasta un 90%, de 10% a 90%, de 20% a 60%, o de 15% a 30%. El nivel de neutralización se expresa como el porcentaje en peso del ácido presente en el ionómero que se neutraliza. Por ejemplo, si el ionómero contiene un 15% en peso de ácido metacrílico y el nivel de neutralización es de 25%, entonces 3,75% en peso de los grupos ácidos se neutralizan, en base al peso total del copolímero.

- 10 Además, el Copolímero de Etileno 1 cuando está neutralizado tiene un caudal de flujo de masa fundida o índice de fusión (MFR o MI) de 1 g/10 min o superior, o de 5 a 500 g/10 min, o 10 a 500 g/10 min, como se determina de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C y bajo un peso de 2,16 kg.

- 15 Se cree que cualquier catión estable y cualquier combinación de dos o más cationes estables son adecuados como contra-iones a los grupos carboxilato en el ionómero. Los cationes divalentes, tales como cationes de metales de tierras alcalinas y algunos metales de transición, son preferidos. El zinc es un catión divalente preferido. Aún más preferiblemente, el Copolímero de Etileno 1 es un ionómero de zinc en el que de 10% a 90%, de 20% a 60%, o de 15% a 30% de los átomos de hidrógeno de los grupos de ácido carboxílico del ácido precursor son sustituidos por una cantidad de carga equivalente de cationes de cinc.

En un ejemplo particular, el Copolímero de Etileno 1 es un ionómero de zinc de un copolímero de etileno/acrilato de n-butilo/ácido acrílico, tal como los que se encuentran disponibles en DuPont bajo la marca comercial Surlyn®.

- 20 El Copolímero de Etileno 2 es un copolímero que comprende unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente de la primera olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$, y de una tercera olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{D}$, en la que R^4 es hidrógeno o un grupo alquilo; D se selecciona de entre $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^6-\text{R}^5$, $-\text{R}^6-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^5$; y en el que R^6 es un grupo alquileo y R^5 es una fracción que contiene un grupo epoxi, tal como un grupo glicídilo, un grupo óxido de 1,2-ciclohexenilo, o un grupo 1,2-epoxi. Al igual que la primera y segunda olefinas y los comonómeros adicionales opcionales, la tercera olefina tampoco es un ácido dicarboxílico o un di-éster, mono-éster o anhídrido de un ácido dicarboxílico.

- Además, el Copolímero de Etileno 2 puede comprender opcionalmente adicionalmente otros comonómeros adicionales adecuados, como se ha descrito más arriba con respecto al Copolímero de Etileno 1. Preferiblemente, sin embargo, el Copolímero de Etileno 2 no incorpora otros comonómeros en cualquier cantidad significativa. Dicho de forma alternativa, es preferible que el Copolímero de Etileno 2 consista esencialmente de residuos copolimerizados de etileno y de la tercera olefina, o que el Copolímero de Etileno 2 consista esencialmente en residuos copolimerizados de etileno, de la primera olefina opcional y de la tercera olefina.

- 35 Que la primera olefina esté presente en el Copolímero de Etileno 2 es independiente de si también está presente en el Copolímero de Etileno 1, y viceversa. Además, cuando la primera olefina está presente en ambos Copolímeros de Etileno 1 y 2, la olefina puede ser la misma o diferente en cada uno de los copolímeros. Por ejemplo, el Copolímero de Etileno 1 puede ser un copolímero de etileno/acrilato de n-butilo/ácido acrílico y el Copolímero de Etileno 2 puede ser un copolímero de etileno/acrilato de n-butilo/metacrilato glicídílico. Alternativamente, el Copolímero de Etileno 1 puede ser un copolímero de etileno/acrilato de metilo/ácido acrílico y el Copolímero de Etileno 2 puede ser un copolímero de etileno/acrilato de etilo/metacrilato glicídílico.

- 40 El Copolímero de Etileno 2 comprende de 3% a 15% en peso, o 3% a 10% en peso, o de 4% a 7% en peso de residuos copolimerizados de la tercera olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{D}$. Puede comprender opcionalmente además hasta el 40% en peso, o de 5% a 40% en peso, o de 10 a 40% en peso, o de 20% a 40% en peso, o de 20% a 35% en peso de residuos copolimerizados de la primera olefina de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$. El resto del Copolímero de Etileno 2 comprende residuos copolimerizados de etileno y hasta el 5% en peso de comonómeros adicionales opcionales, si los hay. Estos porcentajes en peso se basan en el peso total del Copolímero de Etileno 2.

- Preferiblemente, el Copolímero de Etileno 2 consiste esencialmente en residuos copolimerizados de etileno y de la tercera olefina. También preferiblemente, el Copolímero de Etileno 2 consiste esencialmente en residuos copolimerizados de etileno, de la primera olefina opcional y de la tercera olefina. En un ejemplo particular, el Copolímero de Etileno 2 es un copolímero de etileno/acrilato de n-butilo/metacrilato glicídílico, tal como los que se encuentran disponibles en DuPont bajo la marca comercial Elvaloy®. En otro ejemplo particular, el Copolímero de Etileno 2 es un copolímero de etileno y metacrilato glicídílico.

Además, el Copolímero de Etileno 2 tiene un caudal de flujo de masa fundida de 5 a 300 g/10 min o de 5 a 100 g/10 min, determinado de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C y bajo un peso de 2,16 kg.

- 55 La relación del Copolímero de Etileno 1 y del Copolímero de Etileno 2 en la composición de mezcla varía de 90:10 a 10:90, o de 80:20 a 20:80, o de 70:30 a 30:70, o de 60:40 a 40:60, o de 45:55 a 55:45, o la relación es de 50:50 en peso en base al peso total del Copolímero de Etileno 1 y del Copolímero de Etileno 2 en la composición de mezcla.

La relación molar de grupos de ácido carboxílico y de carboxilato en el Copolímero de Etileno 1 con respecto a los grupos epoxi en el Copolímero de Etileno 2 es preferiblemente de 10: 1 a 1:10, de 5: 1 a 1: 5, de 3: 1 a 1: 3, o de 2 a 1.

La composición de la mezcla de Copolímero de Etileno 1 y de Copolímero de Etileno 2 se puede preparar por cualquier procedimiento adecuado, tal como mezcla en masa fundida, composición y extrusión a la mezcla granulada. Preferiblemente, no se añade agua, ni otros disolventes tales como disolventes orgánicos y disolventes aromáticos, ni plastificantes al Copolímero de Etileno 1 y al Copolímero de Etileno 2 durante el proceso de mezcla. Dicho de forma alternativa, en un proceso preferido, el Copolímero de Etileno puro 1 se combina con Copolímero de Etileno puro 2 en un proceso de fusión para formar una composición de mezcla pura. En ningún momento durante el proceso preferido los Copolímeros de Etileno 1 y 2 incluyen más que cantidades adventicias de agua, de otro disolvente o de plastificante.

Durante los procesos de mezcla y extrusión, la temperatura de la mezcla se mantiene preferiblemente a o por debajo de 135°C, para evitar la reticulación prematura. Más preferiblemente, la temperatura de la mezcla se mantiene en o por debajo de aproximadamente 130°C, 125°C o 120°C.

En el caso de que una mezcla de un ionómero del Copolímero de Etileno 1 reaccione con el grupo epoxi en el Copolímero de Etileno 2, las temperaturas de reacción son ligeramente inferiores. Por lo tanto, es preferible mantener la temperatura de la mezcla en o por debajo de 120°C, para evitar la reticulación prematura. Más preferiblemente, la temperatura de la mezcla se mantiene en o por debajo de 115°C, 110°C o 100°C. A temperaturas de 100°C o superiores, el grupo carboxilato en copolímero de etileno ionomérico 1 reacciona con el grupo epoxi en el Copolímero de Etileno 2 para formar una composición de mezcla que está reticulada. Sin que se pretenda estar limitado por la teoría, se cree que la reacción de reticulación entre un ionómero que comprende residuos de ácido acrílico y un copolímero que comprende residuos de metacrilato glicídico funciona por un mecanismo en el que algunos de los grupos de ácido carboxílico y grupos carboxilato del ionómero reaccionan para abrir los anillos epóxido, formando de esta manera un enlace éster beta-hidroxialquilo.

La cinética de la reacción, sin embargo, es tal que la composición de mezcla puede mantenerse a 135°C o menos durante una cantidad de tiempo significativa (hasta 15 minutos) sin reticulación en la medida en que la composición de la mezcla se hace inabordable para un procesamiento posterior.

Además, los expertos en la técnica son capaces de determinar un nivel apropiado de reticulación en base a las propiedades físicas que se desean en la capa del encapsulante reticulado. Por ejemplo, los niveles más altos de reticulación se correlacionan con un mayor módulo de flexión, una mejor adherencia a alta temperatura, índices de fusión más bajos, y mejor resistencia al calor. La interacción de factores sintéticos tales como el tiempo de reacción y la temperatura, la concentración de reactivo, y el tipo de catalizador y nivel es descrita en detalle por Prejean. Además, un catalizador preferido es imidazol 2-etil. Una cantidad preferida de imidazol 2-etil es de 200 a 1500 ppm, en base a la cantidad total de la mezcla de copolímeros de etileno.

La composición de copolímeros de etileno que se ha descrito en la presente memoria descriptiva puede contener además cualquier aditivo adecuado conocido en la técnica. Tales aditivos incluyen, pero no se limitan a, plastificantes, auxiliares de procesamiento, aditivos potenciadores de flujo, aditivos reductores de flujo (por ejemplo, peróxidos orgánicos), lubricantes, pigmentos, colorantes, abrillantadores ópticos, retardadores de llama, modificadores de impacto, agentes de nucleación, agentes antibloqueo (por ejemplo, sílice), estabilizadores térmicos, fotoestabilizadores de amina (HALS), absorbedores de Uv, estabilizadores de UV, dispersantes, tensioactivos, agentes quelantes, agentes de acoplamiento, adhesivos, imprimaciones, aditivos de refuerzo (por ejemplo, fibra de vidrio), rellenos, y similares, y mezclas o combinaciones de dos o más aditivos convencionales.

Estos aditivos se describen, por ejemplo, en la Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, quinta edición, John Wiley & Sons (New Jersey, 2004).

Estos ingredientes convencionales pueden estar presentes en las composiciones en cantidades de 0,01% a 15% en peso, o de 0,01% a 10% en peso, siempre que no disminuyan las características básicas y novedosas de la composición y no afecten de manera adversa significativamente el rendimiento de la composición o de los artículos preparados a partir de la composición. A este respecto, los porcentajes en peso de tales aditivos no se incluyen en los porcentajes en peso total de las composiciones de ionómero definidos en la presente memoria descriptiva. Típicamente, tales aditivos pueden estar presentes en cantidades de 0,01% a 5% en peso, en base al peso total de la composición de ionómeros.

Tres aditivos notables son estabilizadores térmicos, absorbentes de UV, y fotoestabilizadores de amina. Estos aditivos se describen en detalle en Solicitud de Patente norteamericana número 12/610.678, presentada el 2 de noviembre de 2009. Un cuarto aditivo notable es un agente de acoplamiento de silano, que se puede añadir a la composición de copolímeros de etileno para mejorar su fuerza adhesiva. Ejemplos de agentes de acoplamiento de silano adecuados que son útiles en las composiciones que se han descrito en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, γ -cloropropilmetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltris(β -metoxietoxi)silano, γ -vinilbenzilpropil-trimetoxisilano, N- β -(N-vinilbenzilaminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxi-silano, γ -metacriloxipropil-

trimetoxisilano, viniltriacetoxisilano, γ -glicidoxipropil-trimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, β -(3,4-epoxyciclohexil)-etiltrimetoxisilano, viniltriclorosilano, γ -mercapto-propilmetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxi-silano, N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano, y combinaciones de dos o más de los mismos. Los agentes de acoplamiento de silano se pueden incorporar en la composición del copolímero de etileno a un nivel del 0,01% a 5% en peso, o de 0,05% a 1% en peso, en base al peso total de la composición de ionómeros de sodio/zinc mezclados.

La incorporación opcional de tales ingredientes convencionales en las composiciones de copolímeros de etileno puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido. Esta incorporación puede llevarse a cabo, por ejemplo, por mezclado en seco, por la extrusión de una combinación de los diversos constituyentes, por una técnica de mezcla madre, u otros procedimientos similares. Véase, de nuevo, la *Kirk-Othmer Encyclopedia*.

Preferiblemente, la masa fundida a partir de la cual se forma la lámina consiste esencialmente en un ionómero del Copolímero de Etileno 1, del Copolímero de Etileno 2, y de aditivos opcionales, si los hay. También preferiblemente, la masa fundida está sustancialmente libre de disolventes, incluyendo agua y disolventes orgánicos. Más preferiblemente, la masa fundida está sustancialmente libre de disolventes y plastificantes.

Cuando se forma la masa fundida en la preparación para el proceso de extrusión, se pueden proporcionar gránulos o polvos de Copolímeros de Etileno puros 1 y 2. Estos polvos o gránulos puros se pueden combinar en una mezcla "sal y pimienta" antes de la fusión. Alternativamente, los Copolímeros de Etileno 1 y 2 pueden ser premezclados para formar gránulos de la composición de la mezcla. Estos gránulos son fundidos a continuación, en preparación para el proceso de extrusión. Los aditivos pueden ser añadidos a los gránulos o polvos antes, durante, o después de la fusión.

Una vez más, durante los procesos de mezcla y laminación, la temperatura de la mezcla de copolímeros de etileno se debe mantener en o por debajo de 120°C, de 115°C, de 110°C, de 105°C o de 100°C, para evitar una reticulación prematura. En algunos procesos de extrusión, la temperatura de la masa fundida se mantiene en o por debajo de 120°C y la temperatura en la boquilla de extrusión es 135°C o superior. No se espera que la exposición de la composición de la mezcla sin reaccionar a temperaturas más altas durante períodos cortos de tiempo genere una cantidad inaceptable de reticulación prematura.

Volviendo ahora a la descripción de la capa intermedia polimérica, la misma puede tener una forma de capa única o de capas múltiples. Por la expresión "de una capa única", se entiende que la lámina está hecha de o consiste esencialmente en la composición de copolímeros de etileno que se ha descrito en la presente memoria descriptiva. Cuando es en forma de capas múltiples, se compone de dos o más sub-capas y al menos una de las sub-capas está hecha de o consiste esencialmente en la composición de copolímeros de etileno, mientras que la otra u otras sub-capas se pueden hacer de cualquier otro u otros materiales poliméricos adecuados, tales como, por ejemplo, copolímeros de ácido tal como se ha definido más arriba en la presente memoria descriptiva, ionómeros como se han definido más arriba en la presente memoria descriptiva, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, poli (acetales de vinilo) (incluyendo poli (acetales de vinilo) de calidad acústica), poliuretanos, cloruros de polivinilo, polietilenos (por ejemplo, polietilenos lineales de baja densidad), elastómeros de bloque de poliolefina, copolímeros de α -olefinas y α,β ésteres de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente (por ejemplo, copolímeros de acrilato etileno de metilo y copolímeros de acrilato de etileno de butilo), elastómeros de silicona, resinas epoxi, y combinaciones de dos o más de los mismos. Además, cuando dos o más subcapas están presentes en las láminas de capas intermedias poliméricas, las subcapas pueden estar formadas de materiales poliméricos que pueden ser los mismos o diferentes.

Además, la lámina que comprende la composición de copolímeros de etileno puede tener una superficie lisa o rugosa en uno o ambos lados para facilitar la desaireación durante el proceso de laminación. Las superficies rugosas pueden ser producidas por procesos conocidos, tales como gofrado mecánico o por fractura de fusión durante la extrusión de las láminas, o por los procedimientos descritos, por ejemplo, en la Patente norteamericana número 4.035.549 y en la Publicación de patente norteamericana número 2003/0124296.

Las láminas de capas intermedias que comprenden las composiciones de copolímeros de etileno se pueden producir por cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, las láminas se pueden formar por medio de recubrimiento por inmersión, colada de solución, moldeo por compresión, moldeo por inyección, laminación, extrusión en estado fundido, película soplada, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por extrusión en tándem, o por cualesquiera otros procedimientos que son conocidos para los expertos en la técnica. En particular, las láminas se pueden formar por extrusión en estado fundido, coextrusión en estado fundido, revestimiento por extrusión en estado fundido, proceso de película soplada, o procesos de recubrimiento de extrusión en estado fundido en tándem.

Un laminado de seguridad preferido comprende al menos una lámina de capa intermedia que comprende la composición de ionómeros, y la lámina de capa intermedia se lamina con al menos una lámina rígida o capa de película. Por "laminado", se entiende que, dentro de una estructura laminada, las dos capas están adheridas o unidas directamente (es decir, sin ningún material adicional entre las dos capas) o indirectamente (es decir, con material adicional, tal como una capa intermedia o materiales adhesivos, entre las dos capas).

Las láminas rígidas adecuadas comprenden un material con un módulo de 690 MPa (100.000 psi) o mayor (tal como se mide por el Método D-638 de ASTM). Las láminas rígidas utilizadas en la presente memoria descriptiva pueden

estar formadas de vidrio, metal, cerámica, o de polímeros que incluyen policarbonatos, acrílicos, poliácridatos, poliolefinas cíclicas, poliestireno preparado en presencia de catalizadores de metaloceno, y combinaciones de dos o más de los mismos. Otras láminas rígidas adecuadas se describen en la Solicitud Provisional norteamericana número 61/141.836, presentada el 31 de diciembre de 2008 (Expediente de Agente número PP0052).

- 5 Las capas de película utilizadas en la presente memoria descriptiva pueden ser de metal (tales como papel de aluminio) o poliméricas. Los materiales de película polimérica adecuados incluyen, pero no se limitan a los descritos en la Solicitud Provisional norteamericana número 61/141.836, que se ha citado más arriba.

- 10 Cuando la película polimérica se encuentra situada en la superficie exterior del laminado de seguridad, se puede recubrir adicionalmente con un recubrimiento duro resistente a la abrasión. Cualquier material conocido para su uso en recubrimientos duros resistentes a la abrasión puede ser utilizado en la presente memoria descriptiva. Los materiales adecuados incluyen, pero no se limitan a los descritos en la Solicitud Provisional norteamericana número 61/141.836, que se ha citado más arriba.

- 15 Los laminados de seguridad pueden comprender, además, otras láminas poliméricas de capa intermedia formadas de materiales poliméricos, tales como poli (acetato de vinilo) (por ejemplo, poli (vinil butiral) (PVB)), poli (cloruro de vinilo), poliuretano, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de ácidos, otros ionómeros, o combinaciones de dos o más de los mismos. Además, cuando dos o más láminas poliméricas se incorporan en el laminado de seguridad, las láminas poliméricas de capa intermedias pueden estar formadas de materiales poliméricos que pueden ser los mismos o diferentes.

- 20 Cada una de las láminas de capas intermedias que comprenden las composiciones de copolímeros de etileno o de ionómeros y cada una de las otras láminas poliméricas de capa intermedias comprendidas en los laminados de seguridad puede tener un grosor de al menos 0,1 mm (5 milésimas de pulgada), o al menos 0,8 mm (30 milésimas de pulgada), o de 0,8 a 5,1 mm (30 a 200 milésimas de pulgada) o de 1,1 a 5,1 mm (45 a 200 milésimas de pulgada), o de 1,1 a 2,5 mm (45 a 100 milésimas de pulgada), o de 1,1 a 2,3 mm (de 45 a 90 milésimas de pulgada). Cuando la lámina que comprende la composición de copolímeros de etileno es en forma de capas múltiples, la sub-
25 capa interna que comprende la composición de copolímeros de etileno puede tener un grosor que varía de 0,25 a 0,76 mm (10 a 30 milésimas de pulgada) mientras que la sub-capas de superficie que comprende la composición de copolímeros de etileno puede tener un grosor de 0,025 a 0,12 mm (1 a 5 milésimas de pulgada).

- 30 Un laminado de seguridad preferido comprende (a) una primera lámina o capa de película rígida, que se lamina a (b) una lámina que comprende la composición de copolímeros de etileno o ionómero, que se lamina a (c) una segunda capa o lámina de película rígida. Por ejemplo, el laminado de seguridad puede comprender dos láminas de vidrio con una lámina de capa intermedia laminada entre las dos láminas de vidrio, o el laminado de seguridad puede comprender una lámina de vidrio y una película de poliéster de recubrimiento duro con una lámina de capa intermedia que comprende la composición de copolímeros de etileno o de ionómero de sodio laminados entre la lámina de vidrio y la película de plástico de recubrimiento duro.

- 35 Otro laminado de seguridad puede comprender n capas de lámina o película rígidas (tales como capas de lámina de vidrio) y n-1 capas de láminas poliméricas de capa intermedia, en el que (a) cada par adyacente de la lámina rígida o capas de película están separadas una de la otra por una de las láminas poliméricas de capa intermedia; (b) al menos una, o preferiblemente cada una, de las láminas poliméricas de capa intermedia es la lámina de capa intermedia de ionómeros de sodio que se ha descrito más arriba, y (c) n es un número entero y $2 \leq n \leq 10$. Tales laminados de seguridad se describen en detalle en la Solicitud de Patente norteamericana número 12/215.839, presentada el 30 de junio de 2008.

- 40 Los laminados de seguridad que se han descrito en la presente memoria descriptiva pueden tomar cualquier forma conocida en la técnica. Algunas construcciones específicas incluyen, pero no se limitan a, las expuestas en la Publicación de Solicitud de patente norteamericana número 2010/011235 (Expediente de Agente número PP0036).
45 Algunos ejemplos de laminados de seguridad preferidos incluyen, pero no se limitan a lámina rígida/lámina de capa intermedia; película de polímero/lámina de capa intermedia; lámina rígida/lámina de capa intermedia/película de polímero; lámina rígida/lámina de capa intermedia/ lámina rígida; película de polímero/lámina de capa intermedia/película de polímero; lámina rígida/lámina de capa intermedia/película de polímero/lámina de capa intermedia/lámina rígida; y otras establecidas en la Solicitud Provisional norteamericana número 61/141.836, que se
50 ha citado más arriba.

- Si se desea, una o ambas superficies de cualquiera de las capas componentes comprendidas en el laminado de seguridad pueden ser tratadas antes del proceso de laminación para mejorar la adhesión a otras capas del laminado. Este tratamiento de mejora de la adherencia puede tomar cualquier forma conocida dentro de la técnica e incluye tratamientos de llama (véase, por ejemplo, las patentes norteamericanas números 2.632.921; 2.648.097; 2.683.894; y 2.704.382), tratamientos de plasma (véase, por ejemplo, la patente norteamericana número 4.732.814), tratamientos de haz de electrones, tratamientos de oxidación, tratamientos de descarga de corona, tratamientos químicos, tratamientos de ácido crómico, tratamientos de aire caliente, tratamientos de ozono, tratamientos de luz ultravioleta, tratamientos con chorro de arena, tratamientos de disolventes, y combinaciones de dos o más de los mismos. Además, la fuerza de adhesión se puede mejorar adicionalmente mediante la aplicación de un adhesivo o
55

- revestimiento de imprimación sobre la superficie de la o las capas laminadas. Por ejemplo, la patente norteamericana número 4.865.711 describe una película o lámina con una mejor capacidad de unión, que tiene una fina capa de carbono depositada sobre una o ambas superficies. Otros ejemplos de adhesivos o imprimaciones adecuadas incluyen imprimadores basados en silanos, poli (alil amina) (véase, por ejemplo, las patentes norteamericanas números. 5.411.845; 5.770.312; 5.690.994; y 5.698.329), e imprimadores basados en acrilatos (véase, por ejemplo, la patente norteamericana número 5.415.942). El adhesivo o revestimiento de imprimación pueden tomar la forma de una monocapa de adhesivo o de imprimación y tener un grosor de 0,0001 mm a 0,03 mm (0,0004 a 1 milésima de pulgada) o preferiblemente, de 0,0001 mm a 0,013 mm (0,004 a 0,5 milésima de pulgada), o más preferiblemente, de 0,0001 a 0,003 mm (0,004 a 0,1 milésimas de pulgada).
- 10 Cualquier proceso de laminación conocido en la técnica (tal como un autoclave o un proceso que no es de autoclave) puede ser utilizado para preparar los laminados de seguridad. Por ejemplo, el laminado puede ser hecho por un proceso de autoclave, tal como se describe en la patente norteamericana número 3,311,517, o por un proceso de laminación que no es de autoclave, tal como se describe en las patentes norteamericanas números 3.234.062; 3.852.136; 4.341.576; 4.385.951; 4.398.979; 5.536.347; 5.853.516; 6.342.116; y 5.415.909, la publicación de patente norteamericana número 2004/0182493, la Patente Europea número EP 1 235 683 B1, las publicaciones de patente PCT números WO91/01880 y WO03057478. Preferiblemente, la temperatura y la duración de la laminación son tales que la composición de copolímeros de etileno se convierte en reticulada al menos parcialmente. Más específicamente, puede ser necesario mantener la temperatura del laminado de 10 a 30°C, de 10 a 40°C, de 10 a 50°C, de 10 a 60°C, de 10 a 70°C, de 10 a 80°C, de 10 a 90°C, o 10 a 100°C más alta que la temperatura de reblandecimiento de la segunda capa de película durante un período de uno a 10 minutos, o de uno a 30 minutos, o de uno a 60 minutos, para lograr una adherencia y reticulación, si se desea. Una vez más, se cree que temperaturas más bajas o períodos de calentamiento más cortos son suficientes cuando el Copolímero de Etileno 1 es un ionómero en lugar de un copolímero ácido de etileno.
- 15 Los siguientes ejemplos se proporcionan para describir la invención con más detalle. Estos ejemplos, que establecen un modo preferido actualmente contemplado para llevar a cabo la invención, están destinados a ilustrar y no a limitar la invención.

Ejemplos

- 30 Todos los índices de masa fundida (MI) y caudales de flujo de masa fundida (MFR) registrados en la presente memoria descriptiva se determinaron de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C y 2,16 kg, y se reportan en unidades de g/10 min, a menos que se especifique lo contrario en circunstancias limitadas.

Materiales de los ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos C1 a C6 (no de acuerdo con la presente invención)

- ACR-1: un terpolímero que contiene 66,9% en peso de unidades copolimerizadas de etileno, 23,5% en peso de unidades copolimerizadas de acrilato de n-butilo y 9,6% en peso de unidades copolimerizadas de ácido metacrílico, MFR 25 g/10 minutos a 190°C, 2,16 kg, medido de acuerdo con ASTM D 1238.
- 35 EBAGMA-1: un terpolímero que contiene 66,75% en peso de unidades copolimerizadas de etileno, 28% en peso de unidades copolimerizadas de acrilato de n-butilo y 5,25% en peso de unidades copolimerizadas de metacrilato glicídico, MFR 12 g/10 minutos a 190°C, 2,16 kg, medido de acuerdo con ASTM D 1238.
- EBAGMA-2: un terpolímero que contiene 64% en peso de unidades copolimerizadas de etileno, 25% en peso de unidades copolimerizadas de acrilato de n-butilo y 9% en peso de unidades copolimerizadas de metacrilato glicídico, MFR 8 g/10 minutos a 190°C, 2,16 kg, medido de acuerdo con ASTM D 1238.
- 40 EBA-1: un dipolímero de etileno/acrilato de n-butilo que contiene 73% en peso de unidades copolimerizadas de etileno y 27% en peso de unidades copolimerizadas de acrilato n-butilo, MFR 4 g/10 minutos a 190°C, 2,16 kg, medido de acuerdo con ASTM D 1238.
- 45 EMAME-1: un dipolímero de maleato de hidrógeno de etileno/acetato que contiene 91,5% en peso de unidades copolimerizadas de etileno y 9,5%, en peso de unidades copolimerizadas de maleato de etil hidrógeno, MFR 25 g/10 minutos a 190°C, 2,16 kg midieron de acuerdo con ASTM D 1238.
- ION-2: Un copolímero de etileno/ácido metacrílico que contiene el 85% en peso de unidades copolimerizadas de etileno y 15% en peso de unidades copolimerizadas de ácido metacrílico, 23% nominalmente neutralizadas a sales de Zn, caudal de flujo de masa fundida de 5,5 g/10 minutos a 190°C, 2,16 kg, medidos de acuerdo con ASTM D 1238.
- 50 APTMS: 3-aminopropiltrimetoxisilano, disponibles en Sigma-Aldrich Co, número de catálogo 28.177-8
- MAOTMS: metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, disponible en Sigma-Aldrich Co. Bixcure®: Una lámina encapsulante EVA comercial que comprende un dipolímero de etileno/acetato de vinilo mezclado con un paquete de modificador de propietario, incluyendo un agente de reticulación, un promotor de adhesión, y diversos estabilizadores disponibles

en Bixby International Corporation, Uno Preble Road, Newburyport, MA 01950, EE. UU. La lámina fue almacenada en un congelador tal como fue recibida hasta que se utilizó en las laminaciones.

Método y resultados experimentales

5 Las formulaciones fueron preparadas a partir de los componentes enumerados en la Tabla 1, en la que la cantidad de cada componente en la composición figura en "partes". Los componentes del Ejemplo Comparativo C3 fueron mezclados en masa fundida en una extrusora y se recogieron en forma de gránulos. Las composiciones que incluían los agentes de acoplamiento de silano APTMS o MAOTMS (Ejemplos Comparativos C5 y C6) se prepararon mediante la mezcla de gránulos de polímero con los aditivos de silano líquido y permitiendo que los gránulos absorbieran los aditivos. Los gránulos modificados fueron alimentados a una extrusora de doble tornillo para la preparación de composiciones de láminas de polímero extruidas.

15 Las láminas de las composiciones fueron conformadas a continuación por colada por extrusión o moldeo por presión. Para la colada por extrusión, se alimentaron los gránulos de polímero a una extrusora de tornillo único o de doble tornillo, se fundieron, se transportaron, y se forzaron a través de un troquel de forma adecuada (por ejemplo, ranura lineal) para producir la forma de lámina de sección transversal deseada. Después de la extrusión a través del troquel, las láminas poliméricas fueron coladas sobre un rodillo frío refrigerado por agua para la solidificación, se recogieron enrolladas sobre núcleos de cartón y se almacenaron para laminaciones posteriores. La Tabla 1 resume las condiciones de colada por extrusión. En la Tabla 1, "TS" indica extrusora de doble tornillo y "SS" indica extrusora de tornillo único.

20 Para el moldeo por presión de los Ejemplos 2 y 3, se prepararon placas de 15,24 cm x 15,24 cm x 0,508 mm (6 pulgadas x 6 pulgadas x 20 milésima de pulgada) a partir de gránulos mantenidos a 185°C bajo una presión de entre 203,21 y 304,81 Tm (2000 y 3000 ton) durante tres minutos en un molde de forma adecuada utilizando una prensa hidráulica ("HP" en la Tabla 1 más abajo).

Tabla 1

3 Componentes	C1	C2	C3	1	2	3	C4	C5	C6
Bixcure®	100								
ION-2		100							
EMAME-1			20						
EBA-1			80				100	99,6	99,6
ACR-1				100					
EBAGMA-1					100				
EBAGMA-2						100			
MAOTMS								0, 4	
APTMS									0, 4
MFR									
(g/10 minutos)	N/A	5, 5	10	25	12	8		4	
Punto de fusión (°C)	56	94	103	76	70	77	94		
Condiciones de formación de la lámina									
Extrusión por colada	-	TS	SS	SS	-	-	TS	TS	TS
Temperatura de fusión (°C)	-	184	186	171	-	-	185	177	177
Temperatura rodillo de enfriamiento (°C)	-	20	7	24	-	-	15	30	30
Rpm de la extrusora	-	150	55	56	-	-	100	80	80
Moldeo por prensado					HP	HP			
Grosor de chapa (mm)	0,51	0,38	0,51	0,51	0,51	0,51	0,38	0,46	0,46
(milésima de pulgada)	(20)	(15)	(20)	(20)	(20)	(20)	(15)	(18)	(18)

Ejemplos 4 (no de acuerdo con la presente invención)

Dos copolímeros de etileno se mezclaron a 120°C durante 5 minutos en un mezclador Brabender. El primer copolímero de etileno tenía un caudal del flujo de masa fundida (MFR) de 300 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (65,8% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso) y ácido acrílico (6,2% en peso). El segundo copolímero de etileno tenía un MFR de 8 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (66% en peso), acrilato de n-butilo (25% en peso), y metacrilato glicídico (9% en peso). La relación en peso del primer copolímero de etileno con el segundo copolímero de etileno era 60 a 40. La relación molar entre el grupo ácido en el primer copolímero de etileno y el grupo glicídico en el segundo copolímero de etileno era 2,04 a 1. El MFR de la mezcla de los dos copolímeros de etileno se mantuvo por encima de 200 g/10 min. (Todos los MFR reportados en la presente memoria descriptiva se determinaron de acuerdo con ASTM D1238 a 190°C y 2,16 kg, y se reportan en unidades de g/10 min, a menos que se especifique lo contrario en circunstancias limitadas).

Una placa con un grosor de 0,762 mm (30 milésimas de pulgada) fue formada por medio de moldeo por compresión de una porción de la mezcla a 160°C durante 15 minutos. Cuando se intentó la medición del MFR de la placa, solamente se formó un gel duro en el indexador de fusión. Por lo tanto, se concluyó que la mezcla de polímeros en la placa estaba reticulada. Por otra parte, la placa era transparente, con un valor de transmisión total del 92%, medida con un espectrofotómetro HunterLab Color Quest XE. La placa también tenía un módulo de tracción de 62,29 kg/cm² (886 psi), medido por ASTM D1708 a temperatura ambiente en barras de microtracción de 0,483 mm (19 milésima de pulgada) de grosor utilizando un Instru-Met (Modelo 1122) y una velocidad de ensayo de 50,8 mm/min (2 pulgadas/min).

Además, una segunda placa que tenía un grosor de 0,762 mm (30 milésimas de pulgada) fue formada mediante moldeo por compresión de una segunda porción de la mezcla a 120°C durante 5 minutos, condiciones en las que no se produce la reticulación. La placa no reticulada sin silano o cualesquiera otros imprimadores se laminó entre una capa de vidrio y una capa de Tedlar® de película de fluoruro de polivinilo (DuPont, suministrado por Krempel como Supl 2242, RONOF 050423-002) en un laminador Meier ICO LAM 10/08 bajo las siguientes condiciones: 5 minutos de vacío a 170°C y 10 minutos a presión a 170°C (~ 800 mbar). La estructura laminada tal como se obtuvo se acondicionó bajo calor húmedo (85°C y 85% de humedad) durante 1800 horas. Después de este acondicionamiento, la adhesión entre la placa y el vidrio y la adhesión entre la placa y la película de Tedlar® seguía siendo fuerte. Además, la resistencia al desprendimiento se midió en bandas de 25,4 mm (1 pulgada) del laminado con un aparato Instron (modelo 1122), con una velocidad de desprendimiento de 100 mm/min, ángulo de desprendimiento de 180 grados. La fuerza de desprendimiento de la placa de vidrio superó los 7,87 kg/cm (20 kg/pulgada).

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la presente invención)

Dos copolímeros de etileno se mezclaron a 120°C durante 5 minutos en un mezclador Brabender. El primer copolímero de etileno tenía un caudal de flujo de masa fundida (MFR) de 210 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (65,8% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso) y ácido acrílico (6,2% en peso). El segundo copolímero de etileno tenía un MFR de 12 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (66,75% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso), y metacrilato glicídico (5,25% en peso). La relación en peso del primer copolímero de etileno al segundo copolímero de etileno era 60 a 40. La relación molar entre el grupo ácido en el primer copolímero de etileno y el grupo glicídico en el segundo copolímero de etileno era de 3,5 a 1. El MFR de la mezcla de los dos copolímeros de etileno era de 70 g/10 min.

Una placa transparente que tenía un grosor de 3,175 mm (125 milésima de pulgada) fue formada mediante moldeo por compresión de una porción de la mezcla a 175°C durante 15 minutos. Cuando se intentó la medición del MFR de la placa transparente, solamente se formó un gel duro en el indexador de fusión. Por lo tanto, se concluyó que la mezcla de polímeros en la placa transparente estaba reticulada.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la presente invención)

Dos copolímeros de etileno se mezclaron a 120°C durante 5 minutos en un mezclador Brabender. El primer copolímero de etileno tenía un caudal de flujo de masa fundida (MFR) de 60 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (65,8% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso) y ácido acrílico (6,2% en peso). El segundo copolímero de etileno tenía un MFR de 12 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (66,75% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso), y metacrilato glicídico (5,25% en peso). La relación en peso del primer copolímero de etileno al segundo copolímero de etileno era de 60 a 40. La relación molar entre el grupo ácido en el primer copolímero de etileno y el grupo glicídico en el segundo copolímero de etileno era de 3,5 a 1. El MFR de la mezcla de los dos copolímeros de etileno era de 25 g/10 min.

Una placa transparente con un grosor de 3,175 mm (125 milésima de pulgada) fue formada mediante moldeo por compresión de una porción de la mezcla a 175°C durante 15 minutos. Cuando se intentó la medición del MFR de la placa transparente, solamente se formó un gel duro en el indexador de fusión. Por lo tanto, se concluyó que la mezcla de polímeros en la placa transparente estaba reticulada.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la presente invención) I

Dos copolímeros de etileno se mezclaron a 120°C durante 5 minutos en un mezclador Brabender. El primer copolímero de etileno tenía un caudal de flujo de masa fundida (MFR) de 210 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (65,8% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso) y ácido acrílico (6,2% en peso). El segundo copolímero de etileno tenía un MFR de 8 g/10 min y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (66,0% en peso), acrilato de n-butilo (25% en peso), y metacrilato glicidílico (9% en peso). La relación en peso del primer copolímero de etileno al segundo copolímero de etileno era de 60 a 40. La relación molar entre el grupo ácido en el primer copolímero de etileno y el grupo glicidilo en el segundo copolímero de etileno era de 2,04 a 1. El MFR de la mezcla de los dos copolímeros de etileno era 57 g/10 min.

Una placa transparente con un grosor de 3,175 mm (125 milésima de pulgada) fue formada mediante moldeo por compresión de una porción de la mezcla a 175°C durante 15 minutos. Cuando se intentó la medición del MFR de la placa transparente, solamente se formó un gel duro en el indexador de fusión. Por lo tanto, se concluyó que la mezcla de polímeros en la placa transparente estaba reticulada.

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la presente invención)

Trescientos gramos de dos copolímeros de etileno y un silano se mezclaron a 120°C durante 5 minutos en un mezclador Brabender (50 rpm). El primer copolímero de etileno tenía un índice de fusión (MI) de 12, y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (66,75% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso), y metacrilato glicidílico (5,25% en peso). El segundo copolímero de etileno tenía un MI de 60 y comprendía unidades copolimerizadas de etileno (66,0% en peso), acrilato de n-butilo (28% en peso) y ácido acrílico (6% en peso). La mezcla tenía 59,5% en peso del primer copolímero de etileno, 40% en peso del segundo copolímero de etileno, y 0,5% en peso del silano (gamma-glicidioxipropiltrimetiloxisilano). El MI de la mezcla era de 20 (medido a 125°C y extrapolado a 190°C). El flujo de masa fundida (en un período de 10 minutos) se midió en un indexador de fusión con un peso de 2160 gramos a distintas temperaturas diferentes después de mantenerse a la temperatura específica en el indexador de fusión durante 10 minutos. Los resultados se exponen en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Temperatura, °C	Flujo de masa fundida
130	3,71
140	4,43
150	2,54
160	0,007
170	0,0

Estos resultados muestran que la reticulación se produce cuando la temperatura en el indexador de fusión se eleva, y que la mezcla se hace completamente reticulada a 160°C. Por lo tanto, se cree que una lámina hecha a partir de esta mezcla y utilizada como un encapsulante laminado de seguridad estará completamente reticulada cuando se lamina durante 10 minutos a 160°C.

Además, una placa de 0,508 mm (20 milésima de pulgada) de grosor de la mezcla no reticulada fue preparada mediante moldeo por compresión a 120°C y manteniendo a esa temperatura durante 2 minutos. En base a los resultados que se han expuesto más arriba, no se produjo la reticulación bajo estas condiciones.

Un conjunto de pre-prensa fue dispuesto por el apilamiento, en el orden indicado, de las siguientes capas: vidrio/Teflon® 500A FEP 100/TPT [Tedlar®/PET/Tedlar®/Encapsulante/lámina de deslizamiento Teflon® 500A FEP 100/vidrio. El encapsulante era la placa de 0,508 mm (20 milésimas de pulgada) de la mezcla no reticulada. Cada capa tenía las dimensiones de 10,16 cm por 15,24 cm (4 pulgadas por 6 pulgadas), con excepción de la lámina de deslizamiento Teflon®, cuyas dimensiones eran 3,81 cm por 10,16 cm (1,5 pulgadas por 4 pulgadas). Se utilizó el vidrio tal como fue recibido de St. Gobain (vidrio solar Diamant). El Teflon® FEP 500A se usó tal como fue recibido de DuPont. Se utilizó el TPT (Tedlar®/poli(etileno)tereftalato/Tedlar®) tal como fue recibido de Krempel. La lámina de deslizamiento de película de Teflon® se colocó entre la película de resina de copolímero perfluorado y la película de muestra en un extremo de la superposición para proporcionar una región sin laminar (no adherida) para servir como un punto de iniciación para las pruebas de desprendimiento posteriores.

El conjunto de pre-prensa se colocó en una bolsa de vacío y fue laminado por vacío utilizando un Horno Programable VWR, número de modelo 1685. Para comenzar el ciclo de calentamiento, la estructura se calentó desde la temperatura ambiente (~25°C) a 140°C en 15 minutos y después se mantuvo a esa temperatura durante 5 minutos. A continuación se calentó a 170°C y se mantuvo durante 10 minutos. La mezcla encapsulante estaba completamente reticulada en estas condiciones, como se muestra por los datos en la Tabla 2, más arriba.

La resistencia al desprendimiento (desprendimiento a 180 grados a 25,4 cm/min (10 pulgadas/min) del encapsulante al vidrio se midió tanto antes como después de ser expuesto al calor húmedo (85°C, humedad relativa 85%) en una cámara de calor húmedo (Tenny Product Solutions, modelo número BTRC) durante 1180 horas. La resistencia al desprendimiento se determinó que era de 5,48 kg/cm² (78 psi) antes de la exposición y de 6,40 kg/cm² (91 psi) después de la exposición, medida en un probador de adherencia Instru-Met, Modelo número 1122.

El porcentaje de transmitancia de la estructura se midió en tres longitudes de onda diferentes en un espectrofotómetro Hunter Color Lab de Quest XE, con los resultados siguientes que se exponen en la Tabla 3 a continuación:

Tabla 3

Longitud de onda, nm	Transmitancia %
400	90,79
550	91
700	91,56

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la presente invención)

Trescientos gramos de una mezcla de 40% en peso del primer copolímero de etileno y 59,925% en peso del segundo copolímero de etileno utilizados en el Ejemplo 5, más arriba, con 0,0175% en peso de 4-dimetilaminopiridina se mezclaron en un mezclador Brabender a 120°C a 50 rpm durante 5 minutos. El MI de la mezcla fue de 15 (medido a 125°C y extrapolado a 190°C). El flujo de la mezcla se midió en un indexador de fusión durante un período de 10 minutos con un peso de 2160 gramos a distintas temperaturas diferentes, después de mantenerse a la temperatura específica en el indexador de fusión durante 10 minutos. Los resultados se exponen en la Tabla 4 a continuación:

Tabla 4

Temperatura, °C	Flujo de masa fundida
130	2,85
140	2,12
150	0,38
160	0,0

Se realizó una segunda mezcla de los copolímeros de etileno primero y segundo. La segunda mezcla fue similar a la mezcla que se ha descrito más arriba y fue realizada en condiciones similares, pero sin incluir 4-dimetilaminopiridina. Cuando se midió el flujo de masa fundida de la segunda mezcla mediante el procedimiento que se ha descrito más arriba, se obtuvieron los siguientes resultados, como se muestra en la Tabla 5:

Tabla 5

Temperatura, °C	Flujo de masa fundida
130	3,6
140	4,4
150	2,5
160	0,1
170	0,0

Estos resultados muestran que la velocidad de reticulación se puede incrementar con la adición de un catalizador básico. La reticulación se produjo más rápidamente en cada temperatura especificada como se evidencia por la disminución del flujo con respecto a la reacción no catalizada. El flujo de masa fundida obtenido a 125°C (MI = 15,3; valor calculado para 190°C) de la mezcla catalizada es compatible con las condiciones de extrusión y de procesamiento de laminación. Por lo tanto, es posible utilizar un catalizador para aumentar la velocidad de la reacción cuando se forma una lámina encapsulante de esta mezcla, sin causar una reticulación prematura.

Ejemplo 10 (no de acuerdo con la presente invención)

Trescientos gramos de una mezcla de un primer copolímero de etileno (89% en peso de etileno, ácido metacrílico 11% en peso, MI = 100 g/10 min) y el segundo copolímero de etileno que se ha descrito en el Ejemplo 5, más arriba, se mezclaron en un mezclador Brabender a 120°C a 50 rpm durante 5 minutos. La composición de la mezcla fue de 60% en peso del primer copolímero de etileno y de 40% en peso del segundo copolímero de etileno. El índice de fusión (MI) de la mezcla fue de 45 (medido a 125°C y extrapolado a 190°C). El flujo de la mezcla (en un período de 10 minutos) en un indexador de fusión equipado con un peso de 2160 gramos se determinó a varias temperaturas diferentes después de mantenerse a la temperatura específica en el indexador de fusión durante 10 minutos. Los resultados, que se muestran en la Tabla 6, fueron:

Tabla 6

Temperatura, °C	Flujo de masa fundida
130	4,77
140	7,39
150	9,65
160	9,60
170	0,0

Ejemplo 11

Varias mezclas de 300 gramos de un ionómero de sodio (etileno/ácido metacrílico dipolímero, 11% en peso de MAA, 37% neutralizado, catión Na⁺, MI de ionómero de 10 g/10 min) y un copolímero de etileno (66,75% en peso de etileno/28% en peso de acrilato de n-butilo/5,25% en peso de metacrilato glicidílico, MI de 12 g/10 min) se prepararon en un mezclador Brabender a 120°C a 50 rpm durante 5 minutos. Hubo una reducción significativa del MI inicial de las mezclas (prueba de MI a 125°C), especialmente en los niveles más altos del ionómero de sodio, lo que demuestra que se produjo la reacción entre los dos componentes de la mezcla. La Tabla 7, a continuación, muestra la comparación del MI medido con el MI previsto. Las predicciones se hicieron de acuerdo a la regla de mezcla, que asume que no hay ninguna reacción entre los componentes de la mezcla.

Tabla 7

Mezcla *	MI Medido	MI Previsto
10/90	12	10,75
20/80	9	11,8
30/70	7,17	11,6
40/60	2,436	11,36
50/50	0,812	11,15
60/40	0	10,95
* % de ionómero de sodio en peso/% copolímero de etileno en peso		

El flujo de masa fundida de cada mezcla (en un período de 10 minutos) se midió en un indexador de fusión con un peso de 2160 gramos a varias temperaturas diferentes después de mantenerse a la temperatura específica en el indexador de fusión durante 10 minutos. Como se muestra en la Tabla 8 que sigue, las mezclas retienen algo de flujo cuando se calentaron durante 10 minutos a temperaturas de hasta 170°C. Si la mezcla estuviese totalmente reticulada, el flujo de masa fundida previsto sería cero.

Tabla 8

Temperatura	10% Ionómero de Na	20% Ionómero de Na	30% Ionómero de Na	40% Ionómero de Na	50% Ionómero de Na	60% Ionómero de Na
130°C	1,68	1,33	1,12	0,38	0,4	n/a *
140°C	2,3	1,83	1,58	0,52	0,31	0,16
150°C	3,34	2,24	15	0,6	0,37	n/a
160°C	4,32	2,91	2,04	0,7	0,3	0,17
170°C	4,65	2,45	2,01	0,55	0,1	0,11
* "n/a" significa "no disponible".						

Ejemplo 12

Trescientos gramos de una mezcla de ionómero de zinc (85% en peso de etileno/ácido metacrílico 15% en peso con 22% de los grupos metacrílicos neutralizados, catión Zn^{2+} , MI = 14) y copolímero de etileno (66,75% en peso de acrilato de etileno/28% en peso de n-butilo/5,25% en peso de metacrilato glicidílico, $M_i = 12$) se prepararon en un mezclador Brabender a 120°C a 50 rpm durante 5 minutos. La composición de la mezcla fue de 20% en peso de ionómero de zinc y 80% en peso de copolímero de etileno. El índice de fusión (MI) de la mezcla fue de 4, medido a 125°C y fue extrapolado a 190°C. El flujo en un período de 10 minutos en un indexador de fusión con un peso 2160 gramos se determinó a varias temperaturas diferentes después de mantenerse a la temperatura específica en el indexador de fusión durante 10 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9

Temperatura °C	Flujo de masa fundida
130	0,6
140	0,66
150	0,35
160	0,09
170	0,0

Estos resultados muestran que se produjo la reticulación cuando se elevó la temperatura, y la mezcla se hizo completamente reticulada a 170°C. Por lo tanto, se cree que una lámina hecha a partir de esta mezcla y utilizada como un encapsulante laminado de seguridad estará completamente reticulada cuando se lamine durante 10 minutos a 170°C.

Aunque algunas de las realizaciones preferidas de esta invención han sido descritas y específicamente ejemplificadas más arriba, no se pretende que la invención esté limitada a tales realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un laminado de seguridad que comprende al menos una lámina de capa intermedia que está laminada a una o más láminas rígidas, una o más de otras láminas poliméricas de capa intermedias, o una o más capas de película; en el que la al menos una lámina de capa intermedia comprende una composición de copolímeros de etileno; en el que la composición de copolímeros de etileno comprende una mezcla de Copolímero de Etileno 1 y de Copolímero de Etileno 2; y
- en el que el citado Copolímero de Etileno 1 consiste esencialmente en unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente de 5% a 40% en peso de unidades copolimerizadas de una primera olefina que tienen una fórmula de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$, y de 2% a 30% en peso de unidades copolimerizadas de una segunda olefina que tienen una fórmula de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$,
- en el que los porcentajes en peso de las unidades copolimerizadas de la primera olefina y de la segunda olefina se basan en el peso total del citado Copolímero de Etileno 1; en el que al menos una porción de los grupos de ácido carboxílico de la segunda olefina se neutralizan para formar sales de carboxilato;
- en el que R^1 representa hidrógeno o un grupo alquilo, R^2 representa un grupo alquilo, y R^3 representa hidrógeno o un grupo alquilo; y
- en el que el citado el Copolímero de Etileno 2 consiste esencialmente en unidades copolimerizadas de etileno, opcionalmente hasta el 40% en peso de unidades copolimerizadas de la primera olefina, y de 3% a 15% en peso de unidades copolimerizadas de una tercera olefina que tienen una fórmula de $\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)-\text{D}$,
- en el que los porcentajes en peso de las unidades copolimerizadas de la primera olefina y de la tercera olefina se basan en el peso total del citado Copolímero de Etileno 2; en el que R^4 representa hidrógeno o un grupo alquilo; en el que $-\text{D}$ representa una fracción seleccionada del grupo que consiste en $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{CO}_2\text{R}^6-\text{R}^5$, $-\text{R}^6-\text{R}^5$, $-\text{O}-\text{R}^5$; en el que R^5 representa una fracción que contiene un grupo epoxi y R^6 representa un grupo alquileo; con la condición de que en la mezcla del Copolímero de Etileno 1 y el Copolímero de Etileno 2, ninguna de las citadas primera, segunda o tercera olefinas es un ácido dicarboxílico o un di-éster, mono-éster o un anhídrido del ácido dicarboxílico.
2. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, que comprende un producto de reticulación de la mezcla del Copolímero de Etileno 1 y del Copolímero de Etileno 2.
3. El laminado de seguridad de la reivindicación 2, en el que la mezcla comprende un ionómero del Copolímero de Etileno 1.
4. El laminado de seguridad de la reivindicación 3, en el que el ionómero del Copolímero de Etileno 1 comprende cationes que consisten esencialmente en cationes de sodio.
5. El laminado de seguridad de la reivindicación 3, en el que el ionómero del Copolímero de Etileno 1 comprende cationes que consisten esencialmente en cationes de cinc.
6. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, en el que la composición de copolímeros de etileno comprende de 10% a 90% en peso del Copolímero de Etileno 1 y de 90% a 10% en peso del Copolímero de Etileno 2, en base al peso total de la composición de copolímeros de etileno.
7. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, en el que la lámina rígida comprende un material que tiene un módulo de 690 MPa o mayor, tal como se determina de acuerdo con ASTM D638, y en el que el material se selecciona entre el grupo que consiste en vidrio, metal, cerámica y polímeros.
8. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, en el que la capa de película es una película metálica o una película polimérica que comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en poliésteres, policarbonatos, poliolefinas, polímeros de norborneno, poliestirenos, copolímeros de estireno-acrilato, copolímeros de acrilonitrilo-estireno, polisulfonas, poliamidas, poliuretanos, polímeros acrílicos, acetatos de celulosa, celofanes, polímeros de cloruro de vinilo y fluoropolímeros.
9. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, que comprende, además, una o más otras láminas poliméricas de capa intermedia, en el que las una o más otras láminas poliméricas de capa intermedias comprenden uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en poli (acetatos de vinilo), poli (cloruros de vinilo), poliuretanos, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de ácido e ionómeros.
10. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, en el que al menos una lámina de capa intermedia que comprende la composición de copolímeros de etileno está laminada entre dos láminas de vidrio.
11. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, en el que la al menos una lámina de capa intermedia que comprende la composición de copolímeros de etileno está laminada entre una lámina de vidrio y una película de poliéster que está recubierta con un recubrimiento duro resistente a la abrasión sobre la superficie que está orientada en oposición a la lámina de capa intermedia.

5 12. El laminado de seguridad de la reivindicación 1, que comprende n láminas rígidas o capas de película y (n-1) láminas poliméricas de capa intermedia, en el que (a) cada una de las parejas adyacentes de las capas rígida o láminas de película está separada por una de las láminas poliméricas de capa intermedia; (b) al menos una de las (n-1) láminas poliméricas de capa intermedia comprende la composición de copolímeros de etileno, y (c) n es un número entero y $2 < n < 10$.

10 13. El laminado de seguridad de la reivindicación 12, que comprende una zona de impacto que está orientada hacia la fuerza de impacto y una zona de anti-rotura que está firmemente adherida a la zona de impacto y que está orientada en oposición a la fuerza de impacto, en la que (A) la zona de impacto está formada por las n láminas rígidas y las (n-1) láminas poliméricas de capa intermedia; y (B) la zona de anti-rotura está formada de una lámina de polímero adicional y una capa de película adicional con una primera superficie de la lámina de polímero adicional adherida firmemente a la zona de impacto y una segunda superficie de la lámina de polímero adherida firmemente a la película de polímero adicional.

15 14. El laminado de seguridad de la reivindicación 13, en la que (A) cada una de las n láminas rígidas es una lámina de vidrio; (B) cada una de los (n-1) láminas poliméricas de capa intermedia comprende la composición de copolímeros de etileno; (C) la lámina polimérica de capa intermedia adicional comprende poli (vinil butiral); y (D) la película de polímero adicional es una película de poli (tereftalato de etileno) que tiene una superficie que es opuesta a la zona de impacto y un revestimiento duro adherido a la superficie.