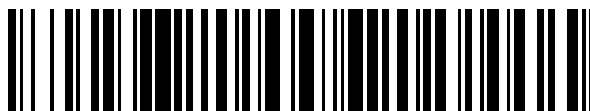


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 882**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2005 E 10186136 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2374837**

54 Título: **Composiciones de resina termoplástica adecuadas para uso en materiales laminados transparentes**

30 Prioridad:

29.10.2004 US 623479 P

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

12.01.2017

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**BENNISON, STEPHEN J.;
SAMUELS, SAM L.;
PAUL, JOHN W.;
PESEK, STEVEN C.;
SMITH, ANTHONY C. y
ANDERSON, JERREL C.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 596 882 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

Composiciones de resina termoplástica adecuadas para uso en materiales laminados transparentes

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a artículos laminados de vidrio transparente y a procedimientos para preparar los mismos.

Antecedentes de la invención

10 Los productos laminados de vidrio han supuesto una contribución a la sociedad durante casi un siglo. Más allá del muy conocido vidrio de seguridad para automóviles usado cotidianamente en los parabrisas, los materiales laminados de vidrio se usan en la mayoría de las formas de la industria del transporte. Ellos se utilizan en ventanas para trenes, aviones, embarcaciones, y en casi cualquier otro modo de transporte. El vidrio de seguridad se caracteriza por su alta resistencia al impacto y la penetración, y no dispersa fragmentos y residuos de vidrio cuando se rompe. Los materiales laminados de vidrio también encuentran un amplio uso en aplicaciones arquitectónicas.

15 Típicamente, los vidrios de seguridad consisten en una estructura interlaminar de dos láminas o paneles de vidrio unidos entre sí con una capa intermedia de una película o lámina de polímero que se coloca entre las dos láminas de vidrio. Una o ambas láminas de vidrio se pueden remplazar por láminas de polímero rígidas ópticamente transparentes, tales como, por ejemplo, láminas de materiales de policarbonato. Los vidrios de seguridad han evolucionado además para incluir capas múltiples de vidrio y/o láminas de polímero unidas entre sí con capas intermedias de películas o láminas de polímero.

20 Típicamente, la capa intermedia se fabrica con una película o lámina de polímero relativamente gruesa que presenta una cierta tenacidad y se adhiere al vidrio en el caso de agrietamiento o fractura. A lo largo de los años, para producir productos laminados se ha desarrollado una amplia variedad de capas intermedias de polímero. En general, es deseable que estas capas intermedias de polímero posean unos niveles aceptables de: claridad óptica (opacidad menor que 4%), resistencia al impacto, resistencia a la penetración, resistencia a la luz ultravioleta, estabilidad térmica a largo plazo, adherencia al vidrio y/o a otras láminas de polímero rígidas, transmitancia a la luz ultravioleta, absorción de humedad, resistencia a la humedad, alterabilidad a la intemperie a largo plazo, entre otras características. Los materiales para capas intermedias ampliamente usados incluyen composiciones multicomponente complejas que comprenden polímeros tales como: butiral de polivinilo (PVB); poliuretano (PU); poli(cloruro de vinilo) (PVC); polietilenos lineales de baja densidad catalizados por metaloceno; acetato de etilvinilo (EVA); ionómeros de copolímeros de ácido y etileno; poliamidas polímeras de ácidos grasos; resinas de poliéster, tales como poli(tereftalato de etileno); elastómeros de silicona; resinas epoxídicas; policarbonatos elastómeros; y similares. Los copolímeros de ácido son los que han tenido un uso más amplio para fabricar materiales laminados transparentes.

35 La patente de EE.UU. N° 3.344.014 describe unos productos de vidrio laminado con una capa intermedia de un ionómero de copolímero de etileno. La patente de EE.UU. N° 3.404.134 describe un procedimiento de reticulación iónica de algunos copolímeros que contienen ácidos carboxílicos. La patente de EE.UU. N° 4.663.228 y la patente de EE.UU. N° 4.668.574 describen un artículo laminado transparente que incluye una película de resina ionómera insoluble en agua, que comprende la sal metálica de una resina ionómera preparada a partir de monómeros de etileno y ácido metacrílico. La patente de EE.UU. N° 5.344.513 describe un método para fabricar un sustrato transparente laminado que incluye una capa intermedia de un ionómero de copolímero de etileno. La patente de EE.UU. N° 5.759.698 describe un vidrio laminado que incluye una capa intermedia que comprende una resina ionómera de copolímero de etileno-ácido metacrílico con un ion metálico que se ha termoendurecido con un peróxido orgánico y un agente de acoplamiento de silano. La patente de EE.UU. N° 5.763.062 describe un artículo transparente que comprende una película o lámina de resina ionómera extrudida que tiene un contenido de ácido carboxílico entre aproximadamente 17 y 40 por ciento en peso, no teniendo dicha resina ionómera esencialmente aminos. La patente de EE.UU. N° 5.895.721 y la patente de EE.UU. N° 6.238.801 describen un vidriado que incluye una capa transparente de una resina ionómera con una adherencia mejorada por medio del uso de un quelato metálico. La patente de EE.UU. N° 6.150.028 describe unos materiales laminados de vidrio que incluyen unas capas intermedias de una resina ionómera con características de control solar. La patente de EE.UU. N° 6.432.522 describe un vidriado ópticamente transparente que incluye unas capas intermedias que comprenden etileno y ácido metacrílico del que incorporan 15 a 17 por ciento en peso y se ha neutralizado parcialmente con sodio. La solicitud de patente de EE.UU. N° 2002/0155302 describe un método para preparar un artículo laminado transparente que incluye una capa intermedia que comprende un copolímero de una olefina con 13 a 21 por ciento en peso de monómeros de ácido metacrílico o acrílico neutralizados parcialmente con un catión alcalino. La solicitud de patente de EE.UU. N° 2003/0044579 describe un método para preparar un artículo laminado transparente que incluye una capa intermedia que comprende un copolímero de una olefina con 13 a 22 por ciento en peso de monómeros de ácido metacrílico o acrílico neutralizados parcialmente con un catión alcalino. La patente WO 99/58334 describe unos materiales laminados transparentes que comprenden un polímero de etileno y ácido metacrílico o ácido acrílico que contiene aproximadamente 14 a 24 por ciento en peso de ácido y que tiene aproximadamente 10 a 80 por ciento del ácido neutralizado con un ion metálico. La patente WO 00/64670 describe unos materiales laminados

transparentes que comprenden un polímero de etileno y ácido metacrílico o ácido acrílico que contiene aproximadamente 14 a 24 por ciento en peso de ácido y que tiene aproximadamente 10 a 80 por ciento del ácido neutralizado con un ion metálico. La patente WO 2004/011755 describe unos materiales laminados transparentes que comprenden un polímero de etileno y ácido metacrílico o ácido acrílico que contiene aproximadamente 14 a 28 por ciento en peso de ácido y que tiene aproximadamente 20 a 60 por ciento del ácido neutralizado con un ion metálico.

Sin embargo, la evolución de los mercados de los productos requiere en los materiales laminados una adherencia incluso mayor de la capa intermedia al vidrio o al material rígido. La enseñanza convencional sugiere que una manera de aumentar la adherencia en una capa intermedia de un copolímero de ácido es aumentar el contenido de ácido de la resina de copolímero. Sin embargo, hay problemas con este enfoque. Un problema es que no están disponibles comercialmente las resinas con un alto contenido de ácido que tienen un contenido de ácido mayor que 20% en peso. También, se sabe que algunas resinas de copolímero que tienen un alto contenido de ácido pueden tener una mayor tendencia a autoadherirse. Esto puede hacer difícil la fabricación y el tratamiento de las resinas con un alto contenido de ácido, o al menos más costoso, ya que se deben tomar medidas para evitar pérdidas de producto a causa de la autoadherencia. Por ejemplo, puede ser deseable almacenar las resinas con un alto contenido de ácido en un recipiente refrigerado, o alternativamente usar agentes de deslizamiento o aditivos antibloqueo.

Otro problema con el uso de las resinas con un contenido superior de ácido que están disponibles comercialmente es que es bien sabido que, conforme aumentan las propiedades de adherencia, se puede deteriorar la tenacidad al impacto del material laminado. Por lo tanto, hasta ahora se ha controlado la adherencia en un nivel en que es aceptable el rendimiento al impacto. Es decir, en el material laminado se ha descubierto un equilibrio entre la adherencia y la tenacidad al impacto para obtener una oferta de productos comercialmente viables. Generalmente, esto se consigue usando aditivos de control de la adherencia en algunos materiales de las capas intermedias, o aumentando el nivel de neutralización en el copolímero de ácido. La manipulación del nivel de neutralización en el ionómero de copolímero de ácido también puede provocar otros cambios en las propiedades. Por lo tanto, no se maneja fácilmente de una manera convencional la demanda de aumento de la adherencia, debido a la esperada disminución de la tenacidad al impacto de los materiales laminados con el aumento de contenido de ácido del material de la capa intermedia y a otros cambios que pueden tener lugar.

Además, se ha vuelto más deseable que se mejore la tenacidad de algunas capas intermedias de polímero convencionales sobre las actuales resinas disponibles comercialmente. Como reconoce fácilmente un experto habitual en la técnica, la modificación de las propiedades intrínsecas de una resina usada en la preparación de capas intermedias para materiales laminados transparentes puede afectar a otras propiedades de la resina y a las capas intermedias producidas con ella. Reconociendo este hecho, no son sencillos los cambios del nivel de ácido, del nivel de neutralización o de otras características intrínsecas.

Sin embargo, incluso más problemático es el hecho de que las resinas de copolímero de ácido disponibles comercialmente necesitan ser enfriadas rápidamente a fin de proporcionar materiales laminados con una claridad óptica deseable, y por lo tanto útiles como artículos laminados transparentes. La velocidad de enfriamiento recomendada para los materiales laminados que comprenden resinas ionoplásticas de copolímero de ácido convencionales es al menos 2,78°C por minuto (5°F/min) o mayor. En otras palabras, a modo de ilustración, se recomienda que un material laminado preparado usando unas condiciones convencionales y una resina ionoplástica convencional, como material de la capa intermedia, se enfríe desde una temperatura del autoclave de 135°C (275°F) hasta una temperatura de 40°C (104°F) en menos de aproximadamente 35 minutos. Sin embargo, en un sentido práctico, esta no es una condición trivial de tratamiento a cumplir porque los procedimientos de fabricación se llevan a cabo típicamente bajo condiciones peores que las ideales. Esto puede ser un problema porque los materiales laminados que comprenden capas intermedias ionoplásticas convencionales presentan una tendencia hacia el aumento de la opacidad conforme disminuye la velocidad de enfriamiento. Las diferencias en el equipo y las condiciones de tratamiento pueden provocar una variación en la calidad del producto, incluso cuando se llevan a cabo en las mismas instalaciones. La sensibilidad de la claridad óptica de las capas intermedias ionoplásticas a la velocidad de enfriamiento puede ser un problema en la fabricación de materiales laminados transparentes.

Puede ser deseable tener una composición de resina mejorada con el propósito de aumentar la adherencia a los sustratos rígidos, particularmente la adherencia al vidrio. Puede ser incluso más deseable tener una resina tal que proporcione un material laminado con al menos las mismas, o preferiblemente mejoradas, resistencia al impacto y tenacidad. Además, puede ser deseable preparar una resina tal en que la lámina de capa intermedia producida a partir de la resina tenga una tenacidad mejorada en relación con las capas intermedias convencionales. Por otra parte, puede ser deseable tener todas estas propiedades en un material laminado que proporcione una buena claridad óptica cuando se diseña para usos donde la claridad óptica es una exigencia.

Compendio de la invención

En un aspecto, la presente invención es un artículo laminado que comprende al menos una capa intermedia transparente y que comprende además una capa estructural rígida adherida al mismo, en el que la capa intermedia se obtiene a partir de una resina de copolímero que consiste esencialmente en 70 a 79% en peso de etileno y 21 a

30% en peso de un monómero de ácido carboxílico seleccionado de los ácidos del grupo consistente en ácidos α , β -insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, en el que 20 a 35% de los grupos ácidos están neutralizados; y en el que la al menos una capa estructural rígida es de vidrio.

5 En otro aspecto, la presente invención es un procedimiento para preparar un artículo laminado transparente que tiene una opacidad de 3% o menos, determinada según la norma ASTM D1003, que comprende una capa intermedia; comprendiendo el procedimiento las etapas de: (a) extrudir a una temperatura 175 a 250°C una capa intermedia en forma de lámina obtenida a partir de una resina termoplástica, en la que la resina consiste esencialmente en 70 a 79% en peso de etileno y 21 a 30% en peso de un monómero de ácido carboxílico
10 seleccionado de los ácidos del grupo consistente en ácidos α , β -insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, en la que 20 a 35% de los grupos ácido están neutralizados; (b) fabricar un material laminado a partir de la capa intermedia mediante (1) disponer la capa intermedia y al menos otra capa laminada para formar un montaje prelamado y (2) calentar el montaje prelamado a una temperatura de aproximadamente 120°C y aplicar presión o vacío al montaje durante un periodo de tiempo, y (3) enfriar el material laminado para obtener el material laminado transparente.

15 Descripción detallada de la invención

El artículo laminado de vidrio de la presente invención comprende una resina ionoplástica mejorada. La resina ionoplástica es una resina de copolímero de etileno y ácido que consiste esencialmente en 21 a 30% en peso de un ácido carboxílico α , β -insaturado que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Para los propósitos de la presente solicitud se debe comprender que en un copolímero de la presente invención no es exacto el control del nivel de ácido final, y
20 por lo tanto el intervalo de ácido en el producto final puede variar en aproximadamente $\pm 1\%$ en peso de los intervalos descritos sin apartarse del alcance pretendido de la presente invención.

Dependiendo de las propiedades de rendimiento, capacidades de fabricación o parámetros de tratamiento deseables, se puede preferir varios niveles de ácido. Por ejemplo, en algunos casos, se puede preferir un nivel de ácido de 21% en peso (es decir, $21 \pm 1\%$ en peso), en otros casos se puede preferir tener un nivel de ácido de $22 \pm 1\%$ en peso.
25

La mejora comprende una resina que proporciona una adherencia al vidrio mejorada debido al aumento del nivel de ácido, pero sin detrimento de la tenacidad y la resistencia al impacto del material laminado. Las resinas ionoplásticas están al menos parcialmente neutralizadas, y existen como sales parciales que comprenden iones metálicos seleccionados de los iones del grupo consistente en iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, e iones de metales de transición. Las resinas ionoplásticas tienen neutralizados de 20 a 35% de los grupos ácido carboxílico. Preferiblemente, la resina está neutralizada en un 25 a 35%.
30

Las resinas usadas para preparar un material laminado de vidrio de la presente invención presentan una tenacidad mejorada en relación con la que se esperaría en un material laminado que comprende un contenido de ácido superior en la capa intermedia según se describe aquí. Sin que lo sustente la teoría, se cree que en la presente invención se obtiene la tenacidad mejorada preparando una resina base de copolímero de etileno con un índice de fluidez inferior (MI) antes de ser neutralizada. Una resina base de la presente invención tiene un MI menor que 60 gramos/10 min determinado a 190°C, y preferiblemente menor que 55 gramos/10 min. Más preferiblemente, el MI es menor que 50 gramos/10 min. Incluso más preferiblemente, el MI es menor que 35 gramos/10 min. Después de la neutralización, el MI puede ser menor que 2,5 gramos/10 min, y posiblemente menor que 1,5 g/10 min.
35

Para ayudar en el almacenamiento, tratamiento o manipulación, los ionómeros de la presente invención también pueden comprender un agente para evitar el bloqueo. El uso de agentes antibloqueo o de ayudas para el tratamiento es opcional, pero preferido, en la práctica de la presente invención. Se pueden usar agentes antibloqueo convencionales, y un experto habitual en la técnica puede determinar si tales agentes son deseables.
40

La capa intermedia puede ser una lámina o película obtenida a partir de la resina. Por ejemplo, la lámina o película se puede obtener extruyendo la resina usando medios convencionales. La extrusión se puede usar para proporcionar láminas de un espesor que varía de aproximadamente 0,38 a aproximadamente 2,60 mm. Para obtener las películas a partir de una resina se pueden usar métodos convencionales tales como colada o soplado de película a partir de la resina fundida. Para las láminas de capa intermedia se prefiere la extrusión. La extrusión de una capa intermedia se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 175 a 250°C. La lámina de capa intermedia se puede extrudir sin un patrón de superficie, pero se prefiere que la capa intermedia tenga un patrón de superficie para facilitar el procedimiento de retirada del aire o de los vapores gaseosos de los espacios interfaciales del material laminado, conforme se fabrica. El patrón de superficie se puede aplicar, bien mediante técnicas de ruptura de fusión conocidas, o mediante el uso de un utensilio de estampado. La claridad óptica de una capa intermedia que comprende un patrón de superficie es escasa en relación con el material laminado transparente que se obtiene finalmente a partir de la capa intermedia. El procedimiento de laminación restablece la claridad óptica en la capa intermedia.
45
50
55

En la técnica de laminación del vidrio, se sabe que el aumento de la adherencia al vidrio puede dar lugar a un material laminado con una resistencia al impacto disminuida. Las resinas han mejorado la adherencia, pero también

han mejorado la resistencia al impacto, debido al inferior índice de fluidez de las resinas mejoradas en relación con las resinas convencionales. La adherencia al vidrio de las resinas, medida con el ensayo de doble viga en voladizo (DCB), es mayor que 200 J/m^2 para los materiales laminados obtenidos usando las resinas ahora reivindicadas, y todavía presentan una tenacidad al impacto mayor que aproximadamente 300 J/m^2 . Preferiblemente, la resistencia adhesiva DCB está dentro del intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1.200 J/m^2 . La resistencia al desprendimiento de los materiales laminados de la invención ahora reivindicada es mayor que aproximadamente $1,1 \text{ kg/cm}$ (6 libras/pulgada) a aproximadamente $3,6 \text{ kg/cm}$ (20 libras/pulgada).

Es un logro de la presente invención el hallazgo de un balance adecuado entre la adherencia y la tenacidad de impacto en la fabricación de materiales laminados de vidrio que comprenden resinas ionoplásticas. La tenacidad del material laminado se puede determinar midiendo la tenacidad de impacto, particularmente la penetración de impacto. Generalmente, los materiales laminados de la presente invención proporcionan una resistencia a la penetración mayor que los materiales laminados convencionales.

Las capas intermedias se pueden laminar con vidrio u otros materiales transparentes de acuerdo con métodos convencionales conocidos. Por ejemplo, una capa intermedia se puede ensamblar con al menos otra capa estructural laminada, tal como vidrio, y laminar con el vidrio en un autoclave a una temperatura por encima del punto de ablandamiento de la capa intermedia. Típicamente, para una capa intermedia ionoplástica, la temperatura del autoclave puede ser al menos aproximadamente 120°C . Preferiblemente, la temperatura del autoclave es al menos aproximadamente 125°C , y más preferiblemente al menos aproximadamente 130°C .

Otra realización de la presente invención es un procedimiento de laminación en el que una resina de alto contenido de ácido se puede laminar a una temperatura menor que 120°C , preferiblemente menor que 110°C , para obtener un material laminado en que la adherencia del material laminado es al menos tan alta como la del material laminado obtenido a partir de un ionómero de copolímero de etileno convencional que tiene menos de 20% en peso de ácido, y que requiere una temperatura de laminación de 120°C o superior. La posibilidad de una laminación a una temperatura relativamente baja mantiene el desarrollo de procedimientos de laminación alternativos -tales como, por ejemplo, con calentamiento por compresión, con calentamiento por pulsos, o con calentamiento por paso a través de una estufa-con capas intermedias de la presente invención.

Una capa intermedia adecuada para uso aquí, preferiblemente comprende un patrón de superficie antes de la laminación que facilita la retirada del aire o de los vapores o gases retenidos, que de lo contrario serían retenidos en la interfase entre las capas del material laminado. Al montaje laminado se puede aplicar vacío o presión para fomentar la adherencia al vidrio y/o expulsar los gases retenidos.

La laminación se puede llevar a cabo a presión atmosférica mediante la aplicación al montaje laminado de calor y presión mediante, por ejemplo, un rodillo prensador u otro dispositivo de presión mecánica, conforme se calienta. Un experto habitual en la técnica de laminación sabe cómo llevar a cabo la laminación para obtener un material laminado de la presente invención usando las enseñanzas de esta solicitud junto con las conocidas y practicadas en la técnica convencional. El material laminado obtenido de este modo se puede enfriar a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de al menos aproximadamente $2,78^\circ\text{C/min}$ (5°F/min).

Los materiales laminados se pueden construir usando capas múltiples de capas intermedias de la presente invención, y/o pueden comprender capas intermedias o capas peliculares de diferente composición química. Por ejemplo, las capas intermedias se pueden laminar junto con otros materiales de capas intermedias convencionales, tales como, por ejemplo: las capas intermedias ionómeras convencionales, que tienen de 15 a 20% en peso de ácido antes de la neutralización y se pueden laminar con las capas intermedias de la presente invención; los copolímeros EVA; los poliuretanos; los polímeros de poli(cloruro de vinilo); o los PVB. Los materiales laminados de la presente invención pueden comprender capas de adhesivo para mejorar la adherencia entre las capas de polímero y/o entre las capas de polímero y el vidrio. En la práctica de la presente invención, como componentes opcionales pueden ser útiles los adhesivos convencionales. Típicamente, una capa intermedia de la presente invención no requiere un adhesivo para fomentar la adherencia al vidrio.

Sorprendentemente, en otra realización se puede obtener un material laminado de la presente invención -que tiene aproximadamente 3% de opacidad o menos- mediante un procedimiento que comprende una etapa de enfriamiento, en la que el material laminado se enfría a una velocidad menor que aproximadamente $2,75^\circ\text{C/min}$. Además, la velocidad de enfriamiento de un material laminado de la presente invención se puede reducir a menos de aproximadamente 2°C/min , y se puede obtener un material laminado que tiene aproximadamente 3% de opacidad o menos, e, incluso más sorprendentemente, la velocidad de enfriamiento se puede reducir a menos de 1°C/min para obtener un material laminado que tiene aproximadamente 3% de opacidad o menos.

Los materiales laminados de la presente invención son útiles en aplicaciones tales como: ventanas de edificios; parabrisas y luces de posición para automóviles, aviones, trenes y similares; unidades de soporte estructural, tales como escaleras, suelos, paredes, particiones; otras unidades arquitectónicas, tales como techos. Los materiales laminados de la presente invención pueden comprender al menos una capa estructural rígida que se adhiere a al menos una capa intermedia obtenida a partir de la composición de resina mejorada de la presente invención. Los materiales laminados preferidos son los que comprenden al menos una capa intermedia de la presente invención

con al menos una capa de vidrio como capa estructural rígida. Los materiales laminados de la presente invención son particularmente útiles en aplicaciones donde es deseable o exigido un vidrio de seguridad.

Ejemplos

5 Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se presentan para ilustrar aún más la presente invención. Los ejemplos no pretenden limitar de ningún modo el alcance de la invención, tampoco se deben usar para definir las reivindicaciones o la especificación en algún modo que sea contradictorio con la invención según se reivindica o describe aquí.

Métodos de ensayo

10 Se determinó la opacidad conforme a la norma ASTM D1003, que se define como el porcentaje de luz transmitida que se desvía de la incidente en más de 2,5 grados. Usando un Byk-Gartner Haze-gard® Plus (HG Plus) se obtuvieron unas medidas de la opacidad/claridad.

15 Se determinó la tenacidad de la capa intermedia conforme a la norma ASTM 1822. Este es un método de tracción por choque que determinó la energía de rotura de una lámina de polímero a velocidades de deformación altas que eran similares a las velocidades encontradas durante la carga impulsiva de un material laminado de vidrio con una capa intermedia.

20 Se determinó la tenacidad del material laminado usando un ensayo de choque con péndulo. Se realizó un ensayo de choque en unos materiales laminados de vidrio para determinar la energía de impacto requerida para penetrar el material laminado (definida como la energía de penetración). Como pauta general, se usó un impactor de péndulo definido por la Práctica Recomendada J2568 de la Sociedad de Ingenieros de Automoción (SAE) "Intrusion Resistance of Safety Glazing System for Road Vehicles" (conocida en la industria como reproducible y exacta). Se aumentó la masa del impactor desde 9,5 kg hasta 31,8 kg para permitir usar unas alturas de caída para impacto razonables. El péndulo se suspendió con 6 cables (de 4 mm de diámetro) desde una altura de aproximadamente 5,6 metros. La suspensión por cable en seis puntos proporcionó una exactitud de +/- 5 mm con respecto al punto de impacto deseado. El impactor se fabricó con acero en forma de punta de impacto semiesférica de 75 mm de diámetro, cuya superficie se endureció para evitar los daños por impactos repetidos y fragmentos de vidrio. Las muestras se montaron en una estructura de soporte de acero rígida que permitió un impacto perpendicular a la superficie del vidrio y que evitó que los bordes de las muestras se movieran visiblemente en el plano. Los materiales laminados cuadrados de 30 cm se intercalaron entre dos bastidores de acero con un acoplamiento de juntas de caucho de neopreno que sujetaba periféricamente el exterior de 22 mm del material laminado. Se utilizaron suficientes grapas para minimizar cualquier deslizamiento de la muestra dentro del bastidor de soporte. Los impactos se realizaron para varias energías de impacto en conjuntos múltiples de muestras. Luego, a partir de los resultados se calculó la energía de penetración a base de una metodología tradicional "de escalonamiento" usada ampliamente en la industria.

35 Luego, los materiales laminados de los conjuntos antes impactados se sumergieron en un recipiente de agua a temperatura ambiente para comprobar la resiliencia y la estabilidad hidrolítica de la retención del vidrio a la capa intermedia bajo condiciones ambientales potencialmente adversas. El superior porcentaje de ácido que contienen las capas intermedias mostró una mayor retención de fragmentos de vidrio después de la rotura que las equivalentes de inferior contenido de ácido.

40 Se desprendieron los materiales laminados, tanto para un ángulo de 90 grados como de 180 grados, usando un verificador modelo SP-102B-3M90 SLIP/PEEL de INSTRUMENTORS, Inc. Los materiales laminados se desprendieron a una velocidad de 25,4 mm (1 pulgada) por minuto. Los datos de resistencia al desprendimiento mostrados en la Tabla 1 se adquirieron para materiales laminados fabricados a partir de láminas para capas intermedias que se moldearon por prensado en caliente. Los datos de resistencia al desprendimiento mostrados en la Tabla 3 se adquirieron para materiales laminados fabricados a partir de láminas para capas intermedias extrudidas.

50 Se prepararon unos materiales laminados de vidrio mediante el método siguiente. Unas láminas de vidrio recocido cuadradas de 300 mm y 3 mm de espesor se lavaron con una solución de fosfato trisódico (5 g/litro) en agua desionizada, y luego se enjuagaron cuidadosamente con agua desionizada y se secaron. Encima de la pieza inferior de vidrio se colocaron varias capas intermedias de polímero (véase la Tabla que sigue), que tenían un espesor de 0,76 mm. Luego, sobre esta lámina de polímero se colocó una segunda pieza de vidrio similar. Luego, el premontaje se mantuvo en un registro encintándolo conjuntamente con unas pocas piezas de cinta de poliéster alrededor de la periferia para mantener el posicionado relativo de cada capa. Luego, alrededor de la periferia del premontaje se colocó una cinta de tejido de nylon para facilitar la retirada del aire del interior de las capas. Luego, el premontaje se colocó dentro de una bolsa de vacío de nylon y se conectó a una bomba de vacío. Se aplicó vacío para permitir la retirada sustancial del aire del interior (la presión del aire en el interior de la bolsa se redujo por debajo de 50 milibares absolutos). Luego, el montaje prelamado se colocó dentro de un autoclave de aire y se aumentó la presión y la temperatura, desde las de ambiente hasta 135°C y 13,8 bar (200 psi), en un periodo de 15 minutos. Luego, esta temperatura y esta presión se mantuvieron durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que el

montaje laminado se calentara adecuadamente (en este caso, 30 minutos). A continuación, se disminuyó la temperatura a 40°C en un periodo de 20 minutos, un periodo de 60 minutos o un periodo de 120 minutos, en los que luego la presión descendió de nuevo a la de ambiente, y la unidad laminada se retiró. Después de tratar en el autoclave, los materiales laminados se limpiaron cuidadosamente y se midió la opacidad. En la Tabla 1 que sigue se presentan los valores determinados.

5

En un autoclave se laminaron en vidrio, a 105°C y 135°C, varias láminas de una capa intermedia obtenidas a partir de una resina que tenía 21% en peso de ácido metacrílico. Las láminas tenían el contenido de humedad que se indica en la Tabla 2, y los materiales laminados se ensayaron para la resistencia al desprendimiento a 180°.

Tabla 1

Ejemplo	MI de la base	% en peso de ácido en el copolímero	Resistencia al desprendimiento a 90° (kg/cm) ^a [lb/pulg]	Neutralización (%)	Opacidad		
					20 min	60 min	120 min
C1	29,1	21,5	ND ¹	14,1	2,42	2,83	4,96
C2	29,1	21,5	5,0 [27,8]	17,1	2,42	2,50	3,82
C3	29,1	21,5	4,7 [26,1]	17,9	2,28	2,54	3,56
1	29,1	21,5	3,0 [17,0]	22,1	1,88	2,18	3,07
2	29,1	21,5	0,4 [2,4]	22,4	1,78	2,01	2,98
3	29,1	21,5	2,0 [11]	24	1,28	1,50	2,96
4	29,1	21,5	2,6 [14,7]	28,7	1,33	1,48	2,85
5	29,1	21,5	2,0 [11,1]	28,9	1,08	1,01	1,87
6	29,1	21,5	2,0 [11,4]	31,1	1,03	0,89	1,19
7	29,1	21,5	2,1 [12,0]	32,5	0,74	0,74	1,09
8	29,1	21,5	0,8 [4,6]	34,5	0,80	0,79	0,81
9	60	21,5	3,3 [18,4]	24,8	4,02	4,73	6,18
10	60	21,5	1,2 [6,5]	26	4,10	4,71	6,18
11	60	21,5	1,6 [8,7]	28,7	3,52	3,55	4,67
12	60	21,5	1,7 [9,4]	30,3	2,75	3,13	4,26
13	60	21,5	1,4 [8,0]	32,8	2,08	2,19	2,98
C4	60	21,5	1,3 [7,2]	35,3	1,76	1,72	2,28
C5	60	21,5	1,7 [9,6]	37,3	1,27	1,19	1,63
C6	60	21,5	0,9 [5,2]	39,7	1,22	1,19	1,48
C7	60	21,5	0,9 [4,8]	41,1	1,62	1,04	1,56
C8	60	21,5	0,8 [4,7]	43,8	1,01	0,99	1,08
C9	60	21,5	0,7 [3,9]	47,5	0,90	0,92	1,04
C10	60	19	1,0 [5,7]	37	1,57	1,64	4,76
C11	60	19	1,2 [6,5]	36,8	1,08	1,16	3,38
C12	60	19		37	1,02	1,35	3,98

^aDesprendimiento realizado a una velocidad de 2,54 cm por minuto (1 pulgada/min).
¹Adherencia no determinada - Capa intermedia desgarrada, en lugar de desprendida, del vidrio.

10

Tabla 2

Ejemplo	% en peso de ácido	Humedad (% en peso)	Temperatura de laminación (°C)	Resistencia al desprendimiento a 90° (kg/cm) [lb/pulg]
C10	19	0,066	105	0,5 [2,7]
14	21,5	0,054	105	3,4 [19,3]
15	21,5	0,494	105	1,6 [9]
16	21,5	0,054	135	4,0 [22,6]
C10	19	0,066	135	0,6 [3,5]
C11	19	0,407	135	<0,05 [<0,3]

Tabla 3

Ejemplo	MI de la resina base (g/10 min)	% en peso de ácido en el copolímero	Neutralización (%)	Resistencia al desprendimiento a 90 grados (kg/cm) [lb/pulg]	Energía de tracción por choque (kJ/m ²)
C1	29,1	21,5	14,1	8,9 [50,0]	347
C2	29,1	21,5	17,1	-	418
C3	29,1	21,5	17,9	8,1 [45,3]	404
1	29,1	21,5	22,1	6,8 [38,3]	398
2	29,1	21,5	22,4	8,3 [46,7]	374
3	29,1	21,5	24	4,3 [23,9]	452
4	29,1	21,5	28,7	3,2 [18,1]	479
5	29,1	21,5	28,9	4,7 [26,1]	511
6	29,1	21,5	31,1	3,4 [19,2]	517
7	29,1	21,5	32,5	5,1 [28,8]	548
8	29,1	21,5	34,5	3,6 [20,3]	672
9	60	21,5	24,8	3,3 [18,6]	-
10	60	21,5	26	1,3 [7,1]	380
11	60	21,5	28,7	3,8 [21,5]	418
12	60	21,5	30,3	2,8 [15,5]	413
13	60	21,5	32,8	2,8 [15,8]	438
C4	60	21,5	35,3	1,5 [8,4]	532
C5	60	21,5	37,3	1,0 [5,4]	455
C6	60	21,5	39,7	0,9 [5]	543
C7	60	21,5	41,1	0,95 [5,3]	520
C8	60	21,5	43,8	0,7 [4,1]	505
C9	60	21,5	47,5	0,6 [3,1]	-
C10	60	19	37	1,1 [6,2]	323
C11	60	19	36,8	1,6 [9,1]	488
C12	60	19	37	1,7 [9,7]	-

Tabla 4: Propiedades de choque con péndulo del material laminado de vidrio/polímero

Muestra (nº)	Ácido (%)	MI de la base	Neutralización (%)	Energía de penetración (Joules)
1	19,0	60,0	37,0	304
2	21,5	29,1	24,0	324
3	21,5	29,1	28,7	332
4	21,5	29,1	28,9	313

Tabla 5: Pérdida de vidrio después del ensayo de choque con péndulo

Muestra (nº)	Ácido (%)	MI de la base	Neutralización (%)	Pérdida de vidrio (g)
1	19,0	60,0	37,0	64
2	21,5	29,1	24,0	27
3	21,5	29,1	28,7	36
4	21,5	29,1	28,9	27

Ensayos de impacto de huracanes

5 Para usos arquitectónicos en áreas costeras, un material laminado de vidrio/capa intermedia/vidrio debe aprobar un ensayo de impacto de un huracán simulado y de ciclos, que mide la resistencia del material laminado al impacto de residuos y ciclos de presión del viento. Un ensayo comúnmente aceptado se realiza de acuerdo con el Código de Edificación de Florida del Sur, Capítulo 23, sección 2315, ensayos de impacto para residuos originados por el viento. El ensayo de carga de fatiga se determina de acuerdo con la Tabla 23-F de la sección 2314.5, fechada en 1994. Este ensayo simula las fuerzas del viento más los impactos de residuos originados por el viento durante un clima severo, por ejemplo, un huracán.

10 El ensayo consiste en dos impactos sobre el material laminado (uno en el centro de la muestra de material laminado y después un segundo impacto en una esquina del material laminado). Los impactos se hacen lanzando un tablón de 4,1 kilogramos (9 lb), nominalmente de 5 cm (2 pulgadas) por 10 cm (4 pulgadas) y 2,43 metros (8 ft) de largo, a 15,2 metros/segundo (50 ft/s) con un cañón de aire a presión. Si el material laminado supera la secuencia anterior de impactos, se somete a un ensayo de ciclos de aire a presión. En este ensayo, el material laminado se sujetó con firmeza a una cámara. En el ensayo de presión positiva, se sujetó a la cámara el material laminado, con el lado del impacto hacia el exterior, y se aplicó vacío a la cámara que luego se varió para corresponder con las secuencias de ciclos expuestas en la siguiente Tabla A. El programa de ciclos de presión, como se muestra en la Tabla A que sigue, se especifica como una fracción de una presión máxima P. Cada ciclo, de los primeros 3.500 ciclos y ciclos posteriores, se completó en aproximadamente 1-3 segundos. Al completar la secuencia de ensayos de presión positiva, para la parte del ensayo de presión negativa se invirtió el material laminado, con el lado del impacto frente al interior de la cámara, y se aplicó un vacío que corresponde a la siguiente secuencia de ciclos. Los valores se expresan como valores negativos (-).

ES 2 596 882 T3

TABLA A		
Número de ciclos de aire a presión.	Programa de presiones*	Intervalo de presiones [Pascales (psf)] Ejemplos dados a 3.352 Pascales (70 psf)
Presión positiva (que actúa hacia el interior)		
3.500	0,2 P a 0,5 P	672 a 1.680 Pascales (14 a 35 psf)
300	0,0 P a 0,6 P	0 a 2.016 Pascales (0 a 42 psf)
600	0,5 P a 0,8 P	1.680 a 2.688 Pascales (35 a 56 psf)
100	0,3 P a 1,0 P	1.008 a 3.360 Pascales (21 a 70 psf)
Presión negativa (que actúa hacia el exterior)		
50	-0,3 P a -1,0 P	-1.008 a -3.360 Pascales (-21 a -70 psf)
1.060	-0,5 P a -0,8 P	-1.680 a -2.688 Pascales (-35 a -56 psf)
50	0,0 P a -0,6 P	0 a -2.016 Pascales (0 a -42 psf)
3.350	-0,2 P a -0,5 P	-672 a -1.680 Pascales (-14 a -35 psf)
*Nivel de presión absoluta, donde P es 3.360 Pascales (70 psf).		

Un material laminado aprueba el ensayo de impacto y ciclos cuando no hay desgarros o brechas, sobre 12,7 cm (5 pulgadas) de longitud, mayores que 0,16 cm (1/16 pulgadas) de ancho.

5 Los materiales laminados de vidrio usados en los ensayos de impacto de huracanes se prepararon de la siguiente manera: Todos los materiales laminados usaron una capa intermedia de 2,3 mm (90 mil) de espesor de una resina ionómera (Tipo "A") compuesta de 81% de etileno, 19% de ácido metacrílico, 37% neutralizado con ion sodio y que tiene un índice de fluidez final y (Tipo "B") compuesta de 78,5% de etileno, 21,5% de ácido metacrílico, 32% neutralizado con ion sodio y que tiene un índice de fluidez final alrededor de 0,9. La capa intermedia estaba intercalada entre dos capas de vidrio como se describe más abajo. La capa intermedia de resina ionómera tenía un módulo de almacenamiento de Young de aproximadamente 361 MPa.

15 Todos los materiales laminados se prepararon colocando la capa intermedia entre los paneles de vidrio. Cada uno de los paneles de vidrio se lavó con agua desionizada. Los materiales laminados se colocaron en un autoclave de aire a una presión de 1,6 MPa (220 psig) a 135°C durante 30 minutos. Los materiales laminados para el ensayo de impacto eran de 77,2 cm (30 pulgadas) de alto por 121,9 cm (48 pulgadas) de ancho. Luego, los materiales laminados se pegaron en un bastidor de aluminio vidriado con un sellador de silicona (Dow Corning tipo 995). Luego, este bastidor se montó en un bastidor de soporte de acero para realizar el ensayo de impacto de tal modo que se minimizó el movimiento del vidriado global. Los materiales laminados ensayados y mostrados en la Tabla 6 se ensayaron para impacto para medir la "tenacidad" al impacto frente al proyectil de madera a velocidades aumentadas. Los materiales laminados de la Tabla 7 se ensayaron primero según el impacto Florida y luego se sometieron a una secuencia de ensayo de ciclos de aire a presión. En el ensayo de impacto, un proyectil de 4,1 kilogramos (9 lb) de tablón de pino, nominalmente de 5 cm (2 pulgadas) por 10 cm (4 pulgadas) y 2,43 metros (8 ft) de largo, se impulsó contra el material laminado a 15,2 metros/segundo (50 ft/s) con un cañón de aire a presión, golpeando al material laminado en una orientación "normal" a su superficie. Cada uno de los materiales laminados se sometió a dos impactos en dos posiciones diferentes del material laminado, lo que fracturó el vidrio. Los impactos en el centro del material laminado se realizaron de un modo estándar [velocidad alrededor de 15,24 m/s (50 fps)] mientras que la velocidad del impacto en la esquina se varió para medir la "tenacidad" al impacto del vidriado. Los resultados del ensayo se muestran más abajo en la Tabla 6.

30 Se prepararon unas muestras adicionales de un tamaño mayor (1,52 m x 2,44 m de ancho/dos piezas de 6 mm de vidrio laminado reforzado frente al calor con 2,28 mm de una capa intermedia de ionómero) y se vidrió en un sistema de bastidor de aluminio comercial que usó un sellador de silicona y 26 mm de solape del vidriado al bastidor. Los impactos, tanto el del centro como el de la esquina, se realizaron a la velocidad del proyectil prescrita de 15,2 m/s (50 fps) sin crear ningún desgarramiento. Luego, se realizó la secuencia de ciclos de aire a presión para simular la fuerza del viento de un huracán, sometiendo a esfuerzo y flexionando los paneles del vidriado. En la Tabla 7 se proporcionan los resultados.

35

Tabla 6

Tipo de capa intermedia	LONGITUD DE DESGARRO POR IMPACTO (cm) VELOCIDADES [metros por segundo (fps)] de una resina ionómera laminada.			
	15,2 m/s (50 fps)	16,8 m/s (55 fps)	18,3 m/s (60 fps)	19,8 m/s (65 fps)
Ionómero "A" Resina base de MI 60 19% de ácido en el copolímero, Neutralización del 32%.	0	12,1	15,3	29,8
Ionómero "B" Resina base de MI 30 21,5% de ácido en el copolímero, Neutralización del 32%.	0	0	10,2	27,3
Las muestras laminadas fueron de 77,2 x 121,9 cm. Espesor de la capa intermedia: 2,28 mm.				

Tabla 7

SECUENCIA DE CICLOS DE AIRE A PRESIÓN						
	PRESIÓN POSITIVA QUE ACTÚA HACIA EL INTERIOR			PRESIÓN NEGATIVA QUE ACTÚA HACIA EL EXTERIOR		
	Presión mbar (lb/ft ²)	Ciclos	Resultado	Presión mbar (lb/ft ²)	Ciclos	Resultado
Ionómero "A"	47,9 mbar (100)	4.500	Aprobado	47,9 mbar (100)	<18	Suspendido
Ionómero "B"	47,9 mbar (100)	4.500	Aprobado	47,9 mbar (100)	4.500	Aprobado
Ionómero "C"	59,9 mbar (125)	4.500	Aprobado	59,9 mbar (125)	4.500	Aprobado
Las muestras laminadas fueron: 1,52 x 2,44 m de ancho/dos piezas de 6 mm de vidrio laminado reforzado frente al calor con 2,28 mm de un vidriado de capa intermedia de ionómero en un sistema de bastidor de aluminio comercial que usa un sellador de silicona y 26 mm de solape del vidriado al bastidor.						

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un artículo laminado que comprende al menos una capa intermedia transparente y que comprende además al menos una capa estructural rígida adherida al mismo, en el que la capa intermedia se obtiene a partir de una resina copolímera que consiste esencialmente en 70 a 79% en peso de etileno y 21 a 30% en peso de un monómero de ácido carboxílico seleccionado de los ácidos del grupo consistente en ácidos α , β -insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, en el que 20 a 35% de los grupos ácido están neutralizados y en el que la al menos una capa estructural rígida es de vidrio.
- 10 2.- Un artículo laminado de la reivindicación 1, en el que la capa intermedia está laminada con uno o más materiales para capas intermedias seleccionados del grupo que consiste en capas intermedias ionómeras que tienen de 15 a 20% en peso de ácido antes de la neutralización, copolímeros EVA, poliuretanos, los polímeros de poli(cloruro de vinilo) y PVB.
- 3.- Un artículo laminado de las reivindicaciones 1 o 2 que comprende además capas adhesivas.
- 15 4.- Un procedimiento para preparar un artículo laminado transparente que tiene una opacidad de 3% o menos, determinada según la norma ASTM D1003, que comprende una capa intermedia; comprendiendo el procedimiento las etapas de: (a) extrudir a una temperatura de 175 a 250°C una capa intermedia en forma de lámina obtenida a partir de una resina termoplástica, en la que la resina consiste esencialmente en 70 a 79% en peso de etileno y 21 a 30% en peso de un monómero de ácido carboxílico seleccionado de los ácidos del grupo consistente en ácidos α , β -insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, en la que 20 a 35% de los grupos ácido están neutralizados; (b)
- 20 fabricar un material laminado a partir de la capa intermedia mediante (1) disponer la capa intermedia y al menos otra capa laminada para formar un montaje prelaminado y (2) calentar el montaje prelaminado a una temperatura de al menos aproximadamente 120°C y aplicar presión o vacío al montaje durante un periodo de tiempo, y (3) enfriar el material laminado para obtener el material laminado transparente.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el material laminado se enfría a una velocidad de 2,75°C/min o menos.
- 25 6.- El procedimiento de la reivindicación 4 o 5, en el que el montaje prelaminado se calienta en un autoclave, en el que la temperatura del autoclave es al menos 125°C, preferiblemente al menos 130°C.
7. Uso de los artículos laminados de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para aplicaciones seleccionadas de: ventanas de edificios; parabrisas y luces de posición para automóviles, trenes o aviones, soporte estructural y otras unidades arquitectónicas.
- 30 8. El uso de la reivindicación 7, en el que las unidades de soporte estructural comprenden escaleras, suelos, paredes, o particiones.
9. El uso de la reivindicación 7, en el que otras unidades arquitectónicas comprenden techos.
- 35 10. Un artículo laminado transparente que tiene una opacidad de 3% o menos, determinada según la norma ASTM D1003, que comprende una capa intermedia obtenible mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.