



14 FEB 1952

PATENTE DE INVENCION

I.G.I. Case N° P. 19052.

336819

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la fabricación de un laminado de cristal"

-----

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
entidad inglesa, residente en  
Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

-----

Este invento se refiere a copolímeros de etileno. De una forma más particular se refiere a copolímeros de etileno que tienen propiedades que los hacen particularmente útiles como intercalación para cristal laminado, particularmente cris-

5.

336819 -2-



tal de seguridad; asimismo se refiere a los laminados de cristal que comprenden dichos copolímeros y a los artículos manufacturados con los mismos.

Según el presente invento proporcionamos

5. un copolímero de etileno con uno o más monoésteres alifáticos inferiores epoxi de ácido acrílico o ácido metacrílico y con un 0% a un 55%, del peso del copolímero, de un comonomero adicional que es un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico o un éster de vinilo, conteniendo dicho copolímero, en peso, al menos un 35% de etileno y:
  - (a) de un 1,0% a un 8,5% de grupos hidroxil libres; o
  - (b) de un 1,0% a un 3,0% de oxígeno epoxi; o
  15. (c) ambos grupos hidroxil libres hasta un 8,5% y oxígeno epoxi hasta un 3,0%, suponiendo que:

el peso de los grupos hidroxil libres - (10 x en peso de oxígeno epoxi) sea siempre al menos
20. un 1% del peso del copolímero.

El invento proporciona además un laminado de cristal que comprende al menos una capa de cristal y una capa del citado copolímero adherido a la misma.
25. Aumentando el contenido de hidroxil libre del copolímero por encima del 8,5% en peso, se obtiene un copolímero que no tiene la combinación necesaria de buena flexibilidad, resistencia a la tracción y elevada resistencia a la rotura dentro de los
30. límites de temperatura a los que se vé sometido en



- servicio. Aumentando el contenido de oxígeno epoxi por encima del 3% en peso, se obtiene una degradación excesiva, haciendo que el copolímero resulte quebradizo e insuficientemente termoplástico para que pudiera ser útil como capa intermedia de un laminado de cristal. Los copolímeros que contienen menos de un 1,0% de grupos hidroxilo libres o un 0,10% en peso de oxígeno epoxi, en peso, o menos de una cantidad equivalentemente efectiva de los dos juntos, tienen una adherencia insuficiente a las superficies de cristal.
- 5.
- 10.

- El radical alifático inferior hidroxilo o epoxi del éster, que puede ser un radical de cadena lineal, cadena ramificada o ciclo alifático, contiene preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono y preferiblemente se trata de un radical alquilo hidroxilo o epoxi o cicloalquilo hidroxilo o epoxi. No obstante, puede contener enlaces de éter y uno o más grupos hidroxilo ó epoxi. Preferiblemente el éster es un hidroxilo éster y se prefieren los hidroxialquilar acrilatos e hidroxialquilar metacrilatos.
- 15.
- 20.

- En general los copolímeros que contienen de un 2,0% a un 6,0%, en peso, de grupos hidroxilo libres y/o de un 0,3% a un 1,0%, en peso, de oxígeno epoxi, son los copolímeros preferidos del presente invento. Con proporciones más elevadas aumenta el costo del copolímero, se perjudica algo el comportamiento ante el choque del mismo y éste muestra una tendencia a desarrollar pegajosidad. Con cantidades de grupos hidroxilo libres inferiores al 2,0%
- 25.
- 30.

336819

-4-



o inferiores a un 0,3% de oxígeno epoxi, los copolímeros poseen una transparencia deficiente; no obstante, esto se puede mejorar incluyendo un comonomero adicional, según se ha especificado más arriba. El

5. comonomero adicional es, preferentemente, un acetato de vinilo o un acrilato o metacrilato de alquilo. El metacrilato de metilo y acetato de vinilo son particularmente apropiados.

El invento tiene un valor particular cuando

10. se usa en la producción de cristal transparente de seguridad, especialmente el del tipo empleado para parabrisas de vehículos, especialmente vehículos de motor, y que comprende dos láminas de cristal, que pueden ser curvadas o planas, con una capa de un medio aglutinante transparente interpuesto. También resulta útil en

15. la producción de cristal de seguridad que comprende una lámina o láminas de cristal adherido a una lámina de material transparente o traslúcido de plástico sensiblemente rígido. Dichos laminados, particularmente

20. aquellos que comprenden una lámina de material plástico transparente sensiblemente rígido y una lámina de cristal adherido a cada superficie del mismo, se emplean, por ejemplo, para lunas de escaparate antirrobo y a prueba de balas de tiendas, vitrinas, bancos, vehículos y otros usos por el estilo. El material de

25. plástico rígido empleado en esos laminados es, preferiblemente, un material de plástico acrílico, especialmente metacrilato de polimetilo, cloruro de polivinilo rígido, poliestireno o una resina de policarbonato.

30.

336819

-5-



14 FEB.

- Los copolímeros preferidos para la manufactura de cristal de seguridad según el presente invento comprenden copolímeros de acrilato de hidroxietilo y de metacrilato de hidroxietilo, en especial este último. Son apropiados en particular los copolímeros que contienen de un 18% a un 40% en peso de metacrilato de hidroxietilo (2,35% a 5,23% de grupos hidroxil libres) siendo el resto esencialmente etileno. Estos copolímeros pueden combinar las ventajas de adherirse en un grado apropiado al cristal y de darle gran transparencia; de poseer un índice de refracción cercano al del cristal; de poseer buenas propiedades de fluencia para la manufactura del laminado; de ser de naturaleza con características de goma dentro de un amplio margen de temperaturas y de poseer otras propiedades mecánicas deseables en una capa intermedia de un cristal de seguridad, especialmente una buena absorción de choque, elevado alargamiento y flexibilidad a las temperaturas medias al aire libre. Tienen además la importante ventaja adicional de que pueden fabricarse en películas que no se adhieren entre sí al apilarse o enrollarse para almacenamiento, con lo que desaparece también este posible problema. Otra de las ventajas que ofrecen los copolímeros de metacrilato de hidroxietilo y etileno del invento es que pueden prepararse a partir de materias primas que se obtienen por procedimientos ya establecidos en la industria y fácilmente disponibles. Otra ventaja más del invento es que la resistencia a la humedad de los copolímeros es tal que los lami-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

336819

-6-



5. nados de cristal elaborados con estos copolímeros no se ven afectados casi nada en una inmersión de 2 horas de duración en agua hirviendo o por exposición a una humedad relativa del 100% a 50°C durante 14 días, según se ha podido averiguar.

10. Dentro de este margen preferido de copolímeros de metacrilato de hidroxietilo y etileno, hemos averiguado que los que contienen del 65% al 75% en peso de etileno y de un 35% a un 35% en peso, correspondientemente, de metacrilato de hidroxietilo, por ejemplo un 72% del primero y un 28% del segundo, en peso, poseen propiedades muy similares a las del butiral de polivinilo plastificado en términos de flexibilidad a temperaturas medias al aire libre y de adherencia a las superficies de cristal y, por consiguiente, resultan muy apropiados para capas intermedias de cristales de seguridad, en especial para parabrisas de vehículos. Hasta el momento se ha considerado el butiral de polivinilo plastificado como la mejor capa intermedia del cristal de seguridad y se emplea con profusión. No obstante, los copolímeros de metacrilato de hidroxietilo y etileno dentro de los órdenes de las proporciones 65-75:35-25 de etileno: metacrilato de hidroxietilo ofrecen las ventajas de que son de por sí flexibles y componen películas esencialmente no pegajosas sin plastificante. Estas películas no necesitan ser espolvoreadas con polvos antiadherencia y lavarse y secarse ulteriormente antes de su empleo, como ocurre con las láminas de butiral de polivinilo. Los copolímeros tienen un gran

15.

20.

25.

30.

336819

-7-



- alargamiento a la rotura, con frecuencia doble a la del butiral de polivinilo. También se ven menos afectados por los cambios de temperatura que el butiral de polivinilo, pues éste es más rígido a temperaturas inferiores a 20°C y más flexibles a temperaturas superiores a los 20°C, que los copolímeros de metacrilato de hidroxietilo y etileno. Estos ofrecen además las ventajas descritas anteriormente. Los copolímeros que contienen cantidades de metacrilato de hidroxietilo comprendidas por debajo de un 25% aproximadamente, en peso, tienen una transparencia menor (en ausencia de un tercer monómero), mientras que aquellos que contienen más de un 35% en peso tienen la tendencia de producir películas algo pegajosas.
- 5.
- 10.
15. Otros copolímeros útiles que se consiguen según el invento comprenden copolímeros, como los descritos, de etileno con, por ejemplo: acrilato o metacrilato de glicidilo, monoacrilato de glicerol o monometacrilato de glicerol y acrilatos y metacrilatos de hidroxipropilo e hidroxibutilo. Los ésteres de hidroxipropilo (en los que los grupos hidroxilo libres pueden ser primarios o secundarios o una mezcla de los mismos) ofrecen la ventaja de su relativo bajo costo. Según ya se ha indicado, los comonómeros epoxi, por ejemplo metacrilato de glicidilo, confieren al copolímero una adherencia sensiblemente más fuerte al cristal que el metacrilato de hidroxietilo. Por lo tanto es necesario emplearlos en menores proporciones que el metacrilato de hidroxietilo para conseguir, por ejemplo, el mismo grado óptimo de adhe-
- 20.
- 25.
- 30.

336819

-8-



rencia en cristales de seguridad y entonces se podrá necesitar un tercer comonomero para mantener la transmisión de la luz o transparencia deseadas.

- A pesar de que confrecuencia es de desear el elegir una combinación de comonomeros que den la transparencia más alta que se pueda obtener combinada con un grado deseado de adherencia al cristal; esto no es del todo necesario. Por ejemplo, en cristal laminado para la construcción para aplicaciones como son la construcción de puertas y tabiques, puede ser necesario que la capa intermedia imparta un efecto mate o deslustrado, apagado, decorativo o coloreado o que tenga alambres empotrados en el cristal. En tales casos, la elevada transparencia no tiene realmente gran importancia; además, se pueden añadir colorantes al copolímero para conseguir el efecto deseado. Aún más, para tales aplicaciones el grado de adherencia exigido puede ser diferente y es de menor importancia en general que en el cristal de seguridad para parabrisas de vehículos, donde normalmente se exige cumplir con una especificación que proporcione la suficiente adherencia para que los fragmentos de cristal queden retenidos, pero no lo suficientemente grande como para evitar que el laminado fracturado "atrape" reteniendo y decelerando un proyectil. Existen otros factores que hay que tener en cuenta. Los comonomeros descritos son en el momento actual más caros que el etileno, por lo que un aumento en el contenido de comonomero aumenta el costo del producto. Por un aumento en el contenido de comonomero has-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

336819 -9-



- ta aproximadamente un 45% reduce la cristalinidad, detectable por procedimientos de rayos X, que a su vez aumenta la flexibilidad y en general la transparencia del producto. No obstante, aumentando el contenido de comonomero demasiado el resultado puede ser un producto que tenga una resistencia demasiado baja al choque para el copolímero que se ha de usar en un laminado en particular.
- 5.
- Se verá, por lo tanto, que la elección de la composición del copolímero puede implicar un compromiso entre las exigencias en conflicto de las propiedades del laminado acabado.
- 10.
- La adherencia de la capa aglutinante del cristal puede verse también afectada por los ciclos de tiempo y las temperaturas empleados en la manufactura del laminado de cristal. La transparencia puede verse afectada en particular por el procedimiento de enfriamiento aplicado en el proceso de elaboración, según se describirá más adelante.
- 15.
- Las proporciones de un comonomero particular o comonomeros que den, con el etileno, un equilibrio óptimo de sus propiedades para una aplicación determinada y para uso en un proceso de elaboración dado quedan determinadas, por consiguiente, por medio de la experimentación. Así, para cristal de seguridad de parabrisas de automóviles, se ha descubierto los copolímeros preferidos de etileno/metacrilato de hidroxietilo se hallan comprendidos entre un 18% y un 40%, en peso, de contenido de metacrilato de hidroxietilo, según se expuso anteriormente. No obs-
- 20.
- 25.
- 30.

336819

-10-



- tante, se verá que es un asunto de simple experiencia técnica casar estos copolímeros variando la combinación y proporciones de los comonómeros presentes en el copolímero, dentro de los límites expuestos anteriormente. Por ejemplo, se puede esperar una combinación similar de propiedades si al menos una parte del metacrilato de hidroxietilo se reemplaza por una mezcla de una cantidad menor de un monómero epoxi y una cantidad compensadora de metacrilato de metilo u otro comonómero adicional.
- 5.
- 10.

- Los copolímeros pueden prepararse por el procedimiento conocido de la polimerización del etileno a presión elevada, polimerizándose la mezcla de comonómeros a una presión superior a 500 atmósferas en presencia de un iniciador de polimerización de radicales libres y a temperatura elevada como es la comprendida entre 120°C y 250°C. Los monómeros se introducen en las proporciones que se ha averiguado que han de dar las proporciones deseadas en el copolímero en las condiciones en que se realice la reacción.
- 15.
- 20.
- Así, por ejemplo, un producto que contenga aproximadamente un 30% de metacrilato de hidroxietilo puede obtenerse a partir de una mezcla de alimentación que contenga aproximadamente un 5% de este monómero, que tiene una reactividad mucho más elevada que el etileno. En general el proceso de elaboración se lleva a cabo de una forma continua en un reactor tubular o con agitador, pero puede realizarse en tandas. Para elaborar copolímeros de la mayor transparencia, como
- 25.
- 30.
- los que se emplean para cristales de seguridad de pa-

336819 -11-



- rabrisas de vehículos, es importante que el producto sea homogéneo y de aquí que el empleo de un reactor de elaboración continua equipado con agitador sea el preferido para la manufactura de estos copolímeros.
5. El índice de fluencia en fundido del copolímero se regula mediante métodos normales empleados en el proceso de polimerización del etileno a presión elevada, teniéndose en cuenta, el hecho de que algunos de los comonomeros, incluyendo el metacrilato de hidroxietilo, en sí muestran actividad de transposición de cadena. El índice de fluencia del fundido se elige de manera que dé una cantidad deseada de flujo de fundido durante el proceso de laminación del cristal en general se prefiere un índice de fluencia del 0,2 a 20.
10. El monómero libre (que puede producir burbujeo durante el proceso de laminación) puede separarse del producto por evacuación o aireación.
15. Los laminados de cristal del invento pueden manufactuarse por cualquiera de los métodos conocidos, usando copolímero de etileno como capa intermedia. En general estos métodos consisten en formar un emparedado de las láminas que se han de unir con una capa o capas del copolímero entre dichas láminas y aplicar calor y presión para conseguir una perfecta adherencia. El emparedado se forma preferiblemente colocando una película preformada del copolímero entre las superficies a aglutinar, especialmente cuando éstas son curvas. Alternativamente, se puede aplicar el copolímero a una o ambas superficies a partir de una solución o, cuando se trate de laminados pla-
- 20.
- 25.
- 30.

336819 -12-



nos, se puede extruir una película de copolímero directamente sobre una o ambas superficies o bien se puede formar sobre las superficies a aglutinar esparciendo el fundido en las mismas.

5. En los procedimientos de laminación del cristal tradicionales se forma el emparejado colocando una película previamente preparada entre las superficies. Las películas de butiral de polivinilo según se suministran para este fin tienen al menos una superficie provista de estrías; esto facilita el manejo de la película, particularmente en lo relativo a su colocación contra el cristal, porque se evita con ello que se agarre indebidamente al cristal. Las películas de los copolímeros del presente invento pueden construirse con estrías de una manera similar, o hacerse rugosas de cualquier otro modo para evitar su adherencia antes de quedar colocadas. Por ejemplo, las películas de copolímeros de 0,76 mm de grosor pueden dotarse apropiadamente de estrías paralelas de aproximadamente 0,025 mm de altura con una separación entre estrías de 0,5 mm (o 50 estrías cada 25,4 mm). La película puede manufacturarse por procedimientos tradicionales de extrusión en fundido y empotrarse ulteriormente al calor en una o en ambas superficies por medio de rodillos estampadores. Cuando se usa un rodillo de fundición en coquilla, puede estar adecuadamente embutido para proporcionar una configuración deseada de la superficie en un lado de la película que se comprime contra el rodillo por la acción de otro rodillo de presión elástico. Otra
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

336819

-13-



característica del presente invento es proporcionar el copolímero en forma de película ectógena, preferiblemente dotada de una superficie con estrías o rugosa para la finalidad descrita.

5. En un procedimiento ampliamente usado para la producción de cristal de seguridad y apropiado para la elaboración de los laminados de este invento, las planchas de cristal con la capa intermedia de película colocada entre las mismas se ensamblan en una
10. plantilla apropiada y el conjunto se coloca en una bolsa flexible de plástico ó goma. Entonces se vacía totalmente la bolsa y se coloca el conjunto en un horno o, preferiblemente en un autoclave de aire o aceite y se calienta a la temperatura deseada de aglutinamiento. Para los copolímeros del presente invento esta
15. temperatura es en general superior a los 110°C, preferiblemente del orden de 120°C y 130°C, para un período de calentamiento de unos 60 minutos, pero se pueden emplear temperaturas más elevadas y distintos
20. ciclos de tiempo. La presión de la atmósfera, cuando se usa horno, o la presión del autoclave, proporciona un contacto y aglutinamiento uniformes entre las planchas de cristal y la capa intermedia. Entonces se deja enfriar el conjunto antes de sacarlo de la
25. bolsa.

30. Para obtener la máxima transparencia de los copolímeros, es conveniente enfriar el laminado lo más rápidamente posible sin riesgo de rotura del cristal. Alternativamente, si resulta más conveniente dejar que el laminado se enfríe lentamente, se

336819

-14-



- puede devolver la transparencia plena recalentando el laminado a una temperatura de unos 120°C y enfriándolo rápidamente después. En cualquiera de los casos, se pueden enfriar los laminados sumergiéndolos en un medio refrigerante líquido, normalmente agua, a una temperatura de unos 40°C. El enfriamiento puede conseguirse, como variante, por medio de chorros de aire frío.
- 5.
- También se pueden hacer los laminados aplicando calor y presión en una prensa mecánica o hidráulica, aplicando el calor y el frío por traslado de calor a través de los platos de la prensa. El método de bolsa y autoclave es con mucho el preferido para obtener laminados de alta calidad particularmente laminados curvados.
- 10.
- 15.
- Si se desea, se pueden tratar las superficies de cristal a aglutinar con un promotor de adherencia antes de ensamblarse el emparedado. Por ejemplo, se pueden usar para este fin silanos del tipo descrito en la solicitud británica pendiente nº 53825/65.
- 20.
- El grosor del cristal y capas de copolímero carece de vital importancia para el éxito de elaboración de los laminados de cristal manufacturados por el procedimiento del presente invento. No obstante, el cristal de seguridad para parabrisas de vehículos consiste en general en dos capas de cristal del orden de 3,18 mm a 6,35 mm con una capa intermedia de aproximadamente 0,38 mm a 0,88 mm. de grosor. Por ejemplo, resultan apropiadas las planchas de cristal
- 25.
- 30.
- de 3,18 mm de grosor con una capa intermedia de 0,76 mm.

336819

-15-



44 FEB. 1967

5. Los cristales a prueba de balas pueden consistir, por ejemplo, en una plancha de 6,35 mm. de grosor de material de plástico sensiblemente rígido con una plancha de cristal de 1,58 mm. de cristal adherida a cada superficie mediante una capa intermedia de copolímero de 1,59 mm de grosor.

10. Además de emplearse para parabrisas de vehículos, cristales a prueba de balas y componentes de edificación ya mencionados, los laminados de cristal del invento tienen otras diversas aplicaciones. Por ejemplo, se pueden construir con la forma necesaria para accesorios transparentes o traslúcidos para luminotecnia. Para esta aplicación ofrecen la ventaja de que la capa de copolímero resistirá la penetración de proyectiles y con frecuencia evitarán las consecuencias de actos de vandalismo en las lámparas protegidas por dichos accesorios. Aún más, la capa de copolímero permanecerá normalmente intacta cuando se rompa o resquebraje el cristal
15. (a menos que sufra un daño de importancia), por lo que quedará una cavidad hermética al paso del gas alrededor de la lámpara, reduciéndose así el riesgo de incendio cuando cerca de la lámpara pudieran existir materiales o gases inflamables.

20. A continuación se exponen algunos ejemplos para ilustrar el invento, que no suponen en modo alguno limitación del alcance del mismo, y en los que las partes se dan en peso a menos que se indique lo contrario. Las densidades de los copolímeros se midieron por el método de la columna de gradiente de den-
25. 30.

336819

-16-



sidad de BS 2782: Parte 5: 1965 (Método 509B). El índice de plasticidad o fluencia del fundido se midió por el método de BS 2782: Parte 1: 1965 (Método 105C: Procedimiento A).

5.

EJEMPLO 1 -

Se alimentó de una forma continua en un reactor de alta presión vigorosamente agitado, de 350 ml de capacidad, etileno a razón de 5,55 kgs/hr y metacrilato de hidroxietilo a razón de 0,16 kgs/hr, manteniéndose la presión a 2000 kgs/cm<sup>2</sup>. Se usó una solución al 2% de peróxido de nonanoilo en éter de petróleo con una temperatura de ebullición de 60-80°C para promover la reacción y se reguló la temperatura de una forma automática a 190°C. El producto, 0,47 kgs/hr, se recogió en forma de polvo blanco que tenía un índice de plasticidad del fundido de 2 dg./minuto y una densidad de 0,971 gm./cc. Tenía un contenido de metacrilato de hidroxietilo del 26% (3,40% de grupos de hidroxilo libre).

10.

15.

20.

25.

30.

Entonces se preparó un laminado de cristal experimental con el copolímero. Se molió una muestra del copolímero durante 10 minutos con 200 p.p.m. de 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butil fenol), como anti-oxidante, a 110°C-120°C, y el crepé resultante se prensó a 130°C-140°C para formar una película antiadhesiva con un grosor de 0,38 mm. Entonces se emparejó una parte de esta película entre dos piezas de cristal de 3,18 mm de grosor y 0,0929 m<sup>2</sup> de tamaño y se prensó el conjunto en una prensa hidráulica a 8,43 kgs/cm<sup>2</sup> durante 30 minutos a 135°C, para for-

336819

-17-

14 FEB.



- mar un cristal de seguridad laminado experimental. El producto se resquebrajó pero no se desintegró totalmente al sufrir un impacto producido por una bola de acero de 226 gms de peso dejada caer desde una altura de 9,14 metros. El laminado de cristal poseía una gran transparencia y estabilidad a la luz y se vió poco afectada por una inmersión de 2 horas de agua hirviendo.
- 5.

EJEMPLO 2 -

10. En condiciones similares a las descritas en el Ejemplo 1, se polimerizaron en un reactor agitado 6,7 kgs/hr. de etileno y 0,36 kgs/hr de metacrilato de hidroxietilo. En este caso el producto, obtenido a una velocidad de 0,79 kgs/hr, tenía un índice de plasticidad en fundido de 20 dg/minuto, un contenido de metacrilato de hidroxietilo del 34% (4,44% de grupos hidroxili libres) y una densidad de 0,987 gm/cc. Se usó de la misma manera que el producto del Ejemplo 1 y el laminado de cristal experimental resultante tenía esencialmente propiedades similares.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3 -

25. Empleando una técnica similar a la descrita en los Ejemplos 1 y 2, se alimentó etileno de una forma continua en un reactor a razón de 7,35 kgs/hr y acrilato de hidroxietilo a razón de 0,27 kgs/hr, manteniéndose la presión a 1600 kgs/cm<sup>2</sup> y la temperatura a 190°C. El producto, 0,86 kgs/hr, se obtuvo en forma de polvo y contenía un 23% de acrilato de hidroxietilo combinado (3,37% de grupos hidroxili
- 30.

336819

-18-



14 FEB. 1961

bres). Tenía un índice de plasticidad en fundido de 1,6 dg/min. y se adhirió al cristal de una forma similar a como se hizo con los copolímeros obtenidos según se ha descrito en los Ejemplos 1 y 2.

5.

EJEMPLO 4 -

Por el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores, se añadió etileno que contenía 1 mol % de propano como agente de traslado de cadena, de una forma continua, a un reactor a razón de 6,7 kgs/hr y metacrilato de glidicil a 0,18 kgs/hr, manteniéndose la presión a 1600 kgs/cm<sup>2</sup> y la temperatura a 190°C. Se obtuvo un producto transparente que contenía un 22% de metacrilato de glicidilo combinado (2,48% de oxígeno epoxi) a razón de 0,68 kgs/hr; tenía un índice de plasticidad en fundido de 2 dg/min y se adhería fuertemente al cristal.

10.

15.

EJEMPLO 5 -

Este ejemplo se expone para ilustrar el efecto que produce el enfriamiento rápido sobre la transparencia de las muestras de laminado de cristal.

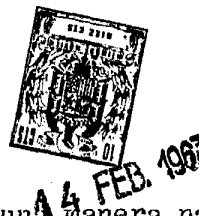
20.

Un copolímero de etileno y metacrilato de hidroxietilo que contenía un 31% de este último (4,05% de grupos hidroxilares) se prensó en forma de plancha de 0,76 mm de grosor a una temperatura de 130°C. Se cortaron muestras de 16,12 cm<sup>2</sup> de esta plancha y se hicieron laminados de cristal/copolímero/cristal según se describió anteriormente, usando cristal de 3,18 mm de grosor. Se calentaron dos muestras a 120°C y se enfrió una sumergiéndola en agua a 40°C

25.

30.

336819 -19-



y se dejó enfriar la otra de una manera natural a temperatura ambiente por exposición a la atmósfera.

Se determinó la transmisión luminica según ASTM 1746-62T y la claridad óptica de acuerdo con ASTM D 1003.

5.

Inmersión Enfriado natural

% de transmisión ASTM 1746	99	96
Claridad óptica % ASTM D 1003	1	4

EJEMPLO 6 -

10.

Este ejemplo se expone para demostrar el efecto que produce la velocidad del enfriamiento en la transparencia de laminados de cristal/copolímero.

15.

Se prensó un copolímero de etileno con un 31% de metacrilato de hidroxietilo (4,05% de grupos hidroxil libres) en forma de plancha con un grosor aproximado de 0,76 mm. Se cortó una serie de piezas de 63,5 mm x 31,75 mm de la plancha y se ensamblaron en emparedados cada uno de ellos entre pares idénticos de tiras de cristal de 3,18 mm de grosor. Entonces se colocaron las muestras en una bolsa de película de cloruro de polivinilo plastificado en la que se practicó un vacío total mediante una bomba de vacío

20.

y la bolsa cerrada con las muestras se calentó en un horno a 120°C durante 30 minutos. Entonces se enfriaron los laminados y se sacaron de la bolsa, re-calentándose a 120°C durante 30 minutos y sumergiéndose después en baños de agua mantenidos a una serie de temperaturas que oscilaban entre 30°C y 80°C. Al cabo de 10 minutos se sacaron los laminados y se secaron. Entonces se tomaron las medidas ópticas. La luz

25.

30.

336819 -20-



empleada era verde de mercurio (5461 Å) y se midió la transmisión en las muestras sumergidas en ftalato de dialquilo (Índice de refracción  $n_D = 1.518$ ) para suprimir las reflexiones de superficie. Se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla I.

Temperatura del agua para enfriamiento (°C)	80	70	60	50	40	30
1. Transmisión lumínica (ASTM D 1746-62T) (corregida a una capa intermedia de 1 mm de grosor) por ciento.	85,5	89,5	92	93	95	96
2. Coeficiente de difusión (turbidez) $\text{cm}^{-1}$	1,55	1,15	0,85	0,75	0,50	0,33
3. Fracción de difusión delantera (DIN 5036 por ciento.	2,0	0,5	0,35	0,3	0,1	0,1

EJEMPLO 7 -

Se ensamblaron emparedados de 304'8 milímetros en los que se colocó una lámina de un material de plástico transparente sensiblemente rígido de 3,18 mm de grosor entre dos planchas de cristal de 3,18 mm de grosor y separadas de cada una por una lámina interpuesta de un copolímero de etileno de 0,76 mm de grosor. El copolímero contenía un 31% en peso de metacrilato de hidroxietilo (4,05% de grupos hidroxilares) y los materiales de plástico

356819 -21-



rígido empleados fueron:

- (a) Metacrilato de polimetilo
- (b) Cloruro de polivinilo
- (c) Poliestireno

5. Los emparedados se colocaron en bolsas de película de cloruro de polivinilo plastificado, en las que se practicó el vacío por espacio de 30 minutos y se calentaron junto con los emparedados que contenían en un horno a 120°C durante 60 minutos.
10. Se sacaron del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente exponiéndolos a la atmósfera. Al sacar los laminados de las bolsas, se descubrió que poseían una gran transparencia y el cristal se hallaba firmemente aglutinado con el componente central de plástico rígido.

15.

EJEMPLO 8-12 -

20. Mediante la técnica de polimerización empleada en el Ejemplo 1 se prepararon tercopolímeros de etileno con: metacrilato de hidroxietilo (HEMA) y metacrilato de metilo (MMA) (Ejemplo 8); metacrilato de hidroxietilo y metacrilato de laurilo (LMA) (Ejemplo 9); metacrilato de glicidilo (GMA) y metacrilato de metilo (Ejemplo 12). En la Tabla II se dan los detalles. Estos tercopolímeros, que contenía todos ellos aproximadamente un 70% de etileno, se adhirieron fuertemente al cristal cuando se sometieron a la prueba descrita en el Ejemplo 1, y mostraron una gran transmisión de la luz. Al igual que con el
- 25.
30. copolímero de etileno/metacrilato de hidroxietilo,

336319

-22-



14 FEB 1967

la transmisión luminosa mejoró con el enfriamiento rápido.

T A B L A II

Ejemplo	8	9	10	11	12
Carga de etileno (kg/hr)	8.4	8.65	8.57	8.2	7.88
Carga de metacrilato de hidroxietilo(kg/hr)	0.12	0.34	-	-	0.33
Carga de metacrilato de metilo (kg/hr)	0.24	-	0.31	0.23	-
Carga de metacrilato de glicidilo (kg/hr)	-	-	0.06	0.12	0.017
Carga de metacrilato de laurilo (kg/hr)	-	0.11	-	-	-
Velocidad de producción del copolímero(kg/hr)	0.89	1.03	0.85	0.87	1.10
Indice de plasticidad en fundido del copolímero (dg/min)	3.5	1.8	1.75	0.6	
Densidad (g/cc) del copolímero	0.9543	-	0.9497	0.9550	
% de monómero en el producto (todo un 70% de etileno)	HEMA: 10 MMA: 20	HEMA: 23 MA: 7	MMA: 25 GMA: 5	MMA: 20 GMA: 10	HEMA: 28 GMA: 2
% de hidroxilo libre y/o oxígeno epoxi	hidroxilo: 1.31	hidroxilo: 3.0	epoxi: 0.56	epoxi: 1.13	hidroxilo: 3.73 epoxi: 0.17

## EJEMPLOS 13 y 14 -

5.

Se prepararon terpolímeros de etileno con metacrilato de hidroxietilo y acetato de vinilo y se



probaron de la misma forma que se ha descrito respecto a los terpolimeros de los ejemplos 8-12. En la Tabla III se exponen los detalles. Los laminados de la prueba mostraron de nuevo una fuerte adherencia del copolímero al cristal y una elevada transmisión luminosa.

5.

T A B L A III

Ejemplo	13	14
Carga de etileno (kgs/hr)	7.26	7.11
Carga de metacrilato de hidroxietilo (kg/hr.)	0.27	0.24
Carga de acetato de vinilo (kgs/hr)	0.34	0.29
Velocidad de producción del copolímero (kg/hr)	0.72	0.69
Índice de plasticidad en fundido (dg/min)	5.2	3.6

EJEMPLO 15 -

10. Empleando las condiciones de reacción de una presión de 2000 kgs/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 180°C, con peróxido de nonanoilo como catalizador, se cargó etileno en el reactor a razón de 8,4 kgs/hr y metacrilato de hidroxipropilo a razón de 0,32 kgs/hr. El producto, que se obtuvo a una velocidad de 0,84
15. kgs/hr, tenía un contenido de metacrilato de hidroxipropilo combinado del 30% (3,54% de hidroxil libre) y un índice de plasticidad en fundido de 2,3 dg/min.

336819

-24-



- Aunque este copolímero dió por resultado un laminado sensiblemente transparente entre cristal, no resistió el impacto producido por una bola de acero de 2,25 kgs dejada caer desde 3,65 metros de altura y, por lo tanto, resultó inferior para usarse como cristal de seguridad de parabrisas de vehículos a los laminados que tienen como capa intermedia un copolímero de etileno con aproximadamente un 30% de metacrilato de hidroxietilo. Su comportamiento resultó muy satisfactorio, no obstante, empleado en aplicaciones a las que se imponen unas exigencias menos estrictas respecto a la resistencia al choque de los laminados.
- 5.
- 10.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 6389/66 de 14 de febrero de 1966, que fué completada el 26 de enero de 1967 accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España:
- 20.
25. "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN LAMINADO DE CRISTAL"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1ª - Procedimiento para la fabricación de

336319

14 FEB. 1967

- un laminado de cristal, caracterizado porque se dispone entre una plancha de cristal y una lámina de material plástico transparente o traslúcido, sensiblemente rígido, una película autoestable de un material aglutinante termoplástico, y porque se calienta el conjunto a una temperatura superior al punto de fusión del material aglutinante por un período de tiempo y una presión suficientes para que se efectúe la adherencia, siendo la película autoestable una película que consiste en un copolímero de etileno con uno o más monoésteres alifáticos inferiores hidroxilados o epoxi de ácido acrílico o metacrílico y con un 0% a un 55%, del peso del copolímero, de un comonomero adicional que tiene un doble enlace etilénico que es un acrilato o metacrilato o un éster de vinilo, conteniendo dicho copolímero, en peso, al menos un 35% de etileno y del 1,0% al 8,5% de grupos hidroxilados libres; o del 0,10% al 3,0% de oxígeno epoxi; o ambos grupos hidroxilados libres hasta un 8,5% y oxígeno epoxi hasta un 3,0%, suponiendo que el peso de los grupos hidroxilados libres + (10 x del peso del oxígeno epoxi) sea siempre al menos un 1% en peso del copolímero.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se enfría rápidamente el conjunto de su estado caliente, preferiblemente por inmersión en un líquido refrigerante.

3ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado copolímero contiene de un 2,0% a un 6,0%, en peso, de grupos

- 25.
- 30.

336819 -26-



hidroxi libres, y/o de un 0,3% a un 1,0% de oxígeno epoxi.

5. 4ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el radical alifático inferior hidroxil o epoxil del citado monoéster del copolímero contiene de 2 a 6 átomos de carbono y, preferiblemente, se trata de un radical alquilo o cicloalquilo hidroxil o epoxil.
10. 5ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero contiene, como comonomero adicional a elegir, acetato de vinilo, un acrilato de alquilo o un metacrilato de alquilo.
15. 6ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el copolímero consiste esencialmente en etileno y de un 1% a un 40%, preferiblemente de un 25% a un 35%, del peso del copolímero, de metacrilato de hidroxietilo.
20. 7ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho monoéster en dicho copolímero es monoacrilato de glicidilo o monometacrilato de glicidilo.
25. 8ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho copolímero tiene un índice de plasticidad en fundido del orden de 0,2 a 20 dg/min.
30. 9ª - Procedimiento para la fabricación de un laminado de cristal, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.



Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 FEB 1967

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

A. GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
Dep. Firmado: F. Hernández Rula

336819