

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 973**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08	(2006.01)
B32B 7/04	(2009.01)
B32B 15/08	(2006.01)
B32B 15/082	(2006.01)
B32B 15/085	(2006.01)
B32B 27/06	(2006.01)
B32B 27/18	(2006.01)
B32B 27/28	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2016** **E 16162255 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020** **EP 3222662**

54 Título: **Película laminada que comprende copolímero de etileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2021

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
ODERKERK, JEROEN;
BROEDERS, BERT;
SULTAN, BERNT-ÅKE;
GALGALI, GIRISH SURESH;
HELLSTRÖM, STEFAN;
BERGQVIST, MATTIAS;
VERHEULE, BART;
ANDREASSON, URBAN;
AKYÜZ KARLSSON, KRISTINA;
COSTA, FRANCIS y
TRAN, ANH TUAN

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 811 973 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

Película laminada que comprende copolímero de etileno

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a una composición de polímero para una capa de película que va a ser usada en un laminado.

La invención se refiere también a una capa de película hecha de una composición de polímero, un artículo laminado que comprende una capa de la composición de polímero, para un proceso para fabricar tal artículo laminado.

Antecedentes de la invención

10 Existen muchos y diferentes laminados. Típicamente el laminado comprende por lo menos una capa sustrato, por ejemplo una capa de vidrio o de metal, y por lo menos una capa hecha de un polímero.

15 Una composición de polímero común de la técnica previa es copolímero de etilen-vinil acetato (EVA) entrecruzado con peróxido, que es extrudido como una lámina de una composición de copolímero de EVA, que comprende un peróxido orgánico como un agente de entrecruzamiento y estabilizantes. El entrecruzamiento del EVA es necesario para suministrar a la capa suficiente fortaleza a elevadas temperaturas, porque en el uso la temperatura es típicamente de 40°C a 80°C.

La capa laminada de película es producida típicamente en un proceso de laminación al vacío. En este proceso, los componentes del laminado, después de haber sido ensamblados, son colocados en un aparato de laminación al vacío, en el cual por aplicación de una temperatura aumentada de aproximadamente 100°C a 180°C, y una presión de membrana incrementada por un tiempo de aproximadamente 10 a 30 minutos, se forma el laminado bajo vacío.

20 Una limitación del EVA entrecruzado con peróxido, como capa en un laminado son las temperaturas comparativamente altas y prolongados tiempos de laminación que son causados por la necesidad de descomponer el peróxido orgánico en el laminado y con objeto de lograr la reacción de entrecruzamiento. Así, la velocidad de producción en el laminado es baja.

25 El uso de EVA entrecruzado con peróxido, como capa de polímero tiene desventajas adicionales. Es bien conocido que los laminados muestran degradación óptica con el tiempo, lo cual puede ocurrir como una coloración de las películas transparentes, originalmente incoloras. Además, se han reportado otros problemas tales como deslaminación en las interfaces o daños, penetración de agua y formación de arco, ruptura debida a tensiones de expansión/contracción, y desgaste por exposición al ambiente.

30 El polivinil butiral (PVB) es un material común para capa de película, para laminados con capas de vidrio. La película de PVB tiene buena adhesión y propiedades ópticas. El material tiene una elevada polaridad que atrae agua. El EVA tiene el mismo problema. Además, el PVB es extremadamente blando y adherente. Por ello, la película de PVB tiene que ser usada con una capa de liberación o revestimiento. De otro modo, el rollo de película de PVB presenta dificultad al desenrollarse.

35 Actualmente se conocen varios tipos de materiales de película, tales como copolímeros de etilen-vinil acetato (EVA) entrecruzado con peróxido (véase por ejemplo el documento US4600627), polivinil butiral (PVB) (véase por ejemplo el documento US 6982296), ionómeros (véase por ejemplo el documento US 4619973).

40 Es un objeto de la presente invención suministrar un material de capa de película material sin las desventajas de las tecnologías conocidas, especialmente del uso de polímeros entrecruzados con peróxido como material de película, tal que pueda evitarse el EVA. en particular, es un objeto de la invención suministrar un material de capa de película que permita mejorar y facilitar el proceso de producción del artículo laminado, por ejemplo acortando el tiempo necesario para la laminación del laminado, y, al mismo tiempo, tenga una menor tendencia a degradarse y disminuir la deslaminación.

Breve resumen de la invención

La invención es una composición de polímero para una capa de película, que comprende

45 (A) 10 a 50 % en peso de un copolímero de etileno con unidades que tienen grupo(s) silano, que tiene una densidad de más de 910 kg/m³ menos de 960 kg/m³, y

(B) por lo menos 50 % en peso de una poliolefina termoplástica libre de grupo(s) silano, que es un plastómero (E) que tiene una densidad mayor a 860 kg/m³ a menos de 915 kg/m³, en el que las densidades son determinadas de acuerdo con ISO1183D usando especímenes de prueba de acuerdo con ISO1872-2,

en la que la composición de polímero tiene una fluencia menor a 1mm a un 90 °C, cuando se mide de acuerdo con lo descrito en "Métodos de prueba", y una adhesión por encima de 20 N/cm, cuando se mide según lo descrito en "Métodos de prueba".

5 Se define que los polímeros tienen más de por lo menos 1000 unidades de repetición. El copolímero de etileno tiene más de 50 % en peso de monómero de etileno.

Los grupo(s) silano aumentan la adhesión a un sustrato, por ejemplo a los grupo(s) silano en una capa de vidrio, con lo cual se logrará una buena adhesión. Esto indica que el polímero es compatible con la capa de vidrio. En la parte de los ejemplos se muestra esto.

10 La definición de termoplástico indica que la poliolefina es procesada como un producto fundido por encima de una temperatura específica, y vuelve a un estado sólido por enfriamiento.

Además, la composición de polímero de la invención suministra una capa de película con baja fluencia en combinación con buenas propiedades de extrusión de película. Además, la capa de película presenta fácil procesamiento y no causa burbujas, porque el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano mejora las propiedades de extrusión. Un beneficio de la invención es que el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano trabaja como un promotor de adhesión y al mismo tiempo mejora las propiedades de fluencia. Esto reducirá la complejidad de la composición de polímero y en consecuencia hará el sistema más robusto. Otro beneficio del sistema más robusto es menos material descartado, debido por ejemplo a una ventana más amplia de temperatura de laminación.

20 Poliolefina indica en esta memoria un polímero que comprende principalmente etileno y alfa-olefinas (alquenos), típicamente etileno, propileno, butileno, hexeno y octeno o mezclas de ellos.

Laminado indica que están laminadas varias capas. La invención comprende un sustrato y capa de película que comprende la composición de polímero de acuerdo con la invención. El laminado puede comprender además también capas, dependiendo de la aplicación final. Tales laminados son denominados típicamente como laminados multicapas.

25 Además, la composición de polímero de la invención suministra propiedades ópticas sorprendentemente buenas y propiedades superiores de procesabilidad.

De acuerdo con ello, la composición de polímero de la invención suministra un buen balance de baja fluencia, buenas propiedades ópticas junto con una buena adhesión a un sustrato, tal como sustrato de metal o de vidrio. Los ejemplos abajo muestran dicho balance de propiedades, sin sacrificar el desempeño total.

30 Un objeto de la invención es suministrar una capa de película para laminado, con buenas propiedades a elevada temperatura.

Preferiblemente, en la composición de polímero de la invención no están presentes residuos de peróxido. Más preferiblemente, en la composición de polímero de la invención no estarán presentes moléculas de silano libre. Estas son superficies activas y en consecuencia estarán enriquecidas entre las diferentes capas del artículo laminado. Ellas son un obvio punto Inicial para la deslaminación.

Además, la composición de polímero de la invención suministra así una mezcla con buenas propiedades ópticas, buena adhesión al vidrio y buenas propiedades de largo plazo, tales como baja absorción de agua, que previene la deslaminación. Otra ventaja de la composición de polímero es que mientras retiene buena adhesión al vidrio, la adhesión a sí misma es moderada, es decir no se requiere capa de liberación o de revestimiento, cuando la composición de polímero es usada como una película en un rollo.

Descripción detallada de la invención

En una realización de la invención, el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano está en una cantidad de 10 a 45 % en peso, de modo adecuado de 25 a 45 % en peso, de modo más adecuado de 30 a 40 % en peso, en base al peso total de la composición de polímero. La cantidad debería ser bien balanceada con objeto de tener buenas propiedades de fluencia, optimizar la adhesión mientras se retienen buenas propiedades ópticas. Además, el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano tiene una densidad por encima de 910 kg/m³, de modo más adecuado por encima de 920 kg/m³. Si la densidad es demasiado baja, la fluencia será demasiado alta. El copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano tiene una densidad menor a 960 kg/m³, de modo más adecuado menor a 930 kg/m³.

50 El copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano tiene de manera adecuada un MFR₂ de 0.1 a 40 g/10min, preferiblemente 0.5 a 15 g/10min y más preferiblemente 0.75 a 4 g/10min. El contenido de silano es

de 0.1 a 10 % en peso, preferiblemente de 1 a 5 % en peso y más preferiblemente de 1.5 a 3 % en peso. La cantidad de silano debería ser suficiente para suministrar buena adhesión.

5 El copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano puede ser hecho por varios procesos convencionales. El silano es adecuadamente hidrolizable, es decir puede ser entrecruzado. Los grupo(s) silano hidrolizables pueden ser introducidos dentro del copolímero de etileno por copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con comonómero(s) que contienen grupos silano o realizando injerto, es decir mediante modificación química del polímero por adición de grupo(s) silano principalmente en una reacción por radicales, como es bien conocido en la técnica. Son beneficios de la copolimerización que en el artículo final no están presentes residuos de peróxido polar o vinilsilanos que no reaccionaron. Esto hará al producto final más uniforme, con mejor consistencia y mejorará la calidad. La estabilidad al almacenamiento del etileno copolimerizado con vinil trietoxi silano y/o vinil trimetoxi silano hecho en un proceso por radicales a alta presión, mejora grandemente comparada con soluciones injertadas. Otro beneficio es la menor manipulación de vinil silanos líquidos, que son inflamables y tienen un olor fuerte. Otros beneficios son menor desperdicio, menos partículas quemadas (entrecruzamiento prematuro en el extrusor) y periodos de producción más largos (menor limpieza de los extrusores). La copolimerización es el proceso de producción preferido para el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano. Puede disminuirse la cantidad de grupo(s) silano comparada con la formación de injertados, mientras se retiene la misma adhesión. La razón para esto es que todos los grupo(s) silano están copolimerizados mientras el polímero injertado contiene usualmente silano que no reacciona, con residuos de peróxido.

20 El copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano es de manera adecuada un polímero de etileno de baja densidad que contiene grupo(s) silano.

El proceso por radicales a alta presión es producido a elevada presión, mediante polimerización iniciada por radicales libres (denominada como polimerización por radicales a elevada presión (HP)), opcionalmente usando un agente de transferencia de cadena (CTA) para controlar el MFR del polímero. El reactor de HP puede ser por ejemplo un reactor tubular o de autoclave bien conocido o una combinación de ellos, preferiblemente un reactor tubular. La polimerización a elevada presión (HP) y el ajuste de las condiciones de proceso para fabricar a la medida las otras propiedades de la poliolefina, dependiendo de la aplicación final deseada, son bien conocidos y están descritos en la literatura, y pueden ser usados fácilmente por una persona experta. Las temperaturas de polimerización adecuadas varían hasta 400 °C, preferiblemente de 80 a 350°C y presión de 70 MPa, preferiblemente 100 a 400 MPa, más preferiblemente de 100 a 350 MPa. La presión puede ser medida por lo menos después de la etapa de compresión y/o después del reactor tubular. La temperatura puede ser medida en varios puntos durante todos los pasos.

35 Entre otros, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6 (1986), pp 383-410 y Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: "Polyethylene: High-pressure, R.Klimesch, D.Littmann y F.-O. Mahling pp. 7181-7184 pueden encontrarse detalles adicionales sobre la producción de (co)polímeros de etileno mediante polimerización por radicales a alta presión .

En una realización, no se ha añadido peróxido al copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano. Esta realización requiere que los grupo(s) silano hidrolizable(s) sean introducidos dentro del copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano, mediante copolimerización en un reactor de alta presión.

40 La composición de polímero tiene una adhesión superior a 20 N/cm, como se mide según se describe en "Métodos de prueba", preferiblemente una adhesión superior a 50 N/cm y más preferiblemente superior a 80 N/cm.

45 De acuerdo con ello, la composición de polímero de la invención habilita para reducir tanto como sea posible todos los aditivos líquidos en la composición de polímero, tales como silanos y peróxidos. Esto disminuye los problemas con por ejemplo exudación, significando que la película hecha de la composición será menos pegajosa, tendrá menos olor (mejora significativa en las condiciones de trabajo) y mejora la vida comercial de la película como tal. No pueden enriquecerse los residuos en las fronteras entre las capas en el artículo laminado. Esto reducirá el riesgo de burbujas y deslaminación.

50 El comonómero que contiene grupo(s) silano para realizar la copolimerización de grupo(s) silano o el compuesto que contiene grupo(s) silano para injertar grupo(s) silano para producir copolímero (A) de etileno, es preferiblemente un compuesto insaturado de silano representado por la fórmula



en la que

R¹ es un grupo hidrocarbilo con insaturación etilénica, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo,

cada R² es independientemente un grupo hidrocarbilo alifático saturados,

Y que puede ser el mismo o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0, 1 o 2.

- 5 Ejemplos especiales del compuesto insaturado de silano son aquellos en los que R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y R², si está presente, es un f en el que R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met) acriloxi propilo; Y es metoxi, etoxi.

Con máxima preferencia, el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano es un copolímero de etileno con comonomero que contiene grupo(s) silano.

- 10 Una realización es la copolimerización del monómero de etileno con comonomero de vinil trietoxi silano o vinil trimetoxi silano en un proceso por radicales a alta presión, para producir el copolímero (A) de etileno con un copolímero con unidades que contienen grupo(s) silano.

El copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano puede contener otro(s) comonomero(s) que son comonomeros que contienen otros grupos diferentes de grupo(s) silano.

- 15 Además, el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano puede contener otros grupo(s) polares diferentes de los grupo(s) silano (denominados aquí como grupo(s) polar(es)). En una realización, el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano contiene también grupo(s) polar(es), que pueden ser introducidos injertando un compuesto que contiene grupo(s) polar(es) o mediante copolimerización de un comonomero que contiene grupo(s) polar(es) (denominado aquí como comonomero polar). En esta realización, el
20 copolímero (A) de etileno es producido por copolimerización de monómeros de etileno con comonomero que contiene grupo(s) silano y con por lo menos uno, de modo adecuado dos, comonomeros polares.

- 25 En una realización, el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano es seleccionado de entre un polímero que consiste en monómero de etileno y comonomero que contiene grupo(s) silano y un polímero que consiste en monómero de etileno con comonomero que contiene grupo(s) silano y uno o más, de manera adecuada uno, comonomero polar.

- 30 Los comonomeros polares típicos son ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen 1 a 4 átomos de carbono, tales como vinil acetato (EVA), y (met)acrilatos de alcoholes que tienen 1 a 4 átomos de carbono, tales como metil (met)acrilato (EMA & EMMA). Son comonomeros polares especialmente preferibles butil acrilato (EBA), etil acrilato (EEA) y metil acrilato (EMA). El comonomero polar más preferible es EMA. Se pretende que el término "ácido (met)acrílico" abarque tanto ácido acrílico como ácido metacrílico.

La cantidad de unidades de comonomero polar en el terpolímero es preferiblemente 5 a 40 % en peso, en forma adecuada 10 a 30 % en peso, y todavía en forma más adecuada entre 15 y 30 % en peso.

- 35 En una realización más preferida, se desea un contenido más bajo de comonomero polar, en el cual la cantidad total de comonomeros polares en el terpolímero sea de 1 a 20 % en peso, de modo adecuado 5 a 15 % en peso. El comonomero polar es seleccionado de manera adecuada de entre EVA, EBA, EMA, EMMA & EEA o mezclas de ellos, de manera adecuada al máximo de entre EBA, EMA y EEA.

El copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano es adecuado al máximo, inferior a 1 % en peso de comonomeros polares excluyendo los grupo(s) silano.

- 40 En otra realización, la poliolefina termoplástica libre de grupo(s) (B) silano está presente en una cantidad de 60 a 90 % en peso, de manera adecuada 55 a 75 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de polímero.

La poliolefina termoplástica libre de grupo(s) (B) silano es un polímero de elastómero termoplástico de etileno. Los elastómeros termoplásticos (TPE), denominados algunas veces como cauchos termoplásticos, son una clase de copolímeros que consisten en materiales con propiedades tanto termoplásticas como elastoméricas. Los TPE tienen tres características esenciales:

- 45 1. La habilidad para ser estirados hasta elongación es moderada y, luego de eliminar la tensión, volver en alguna cercanía a su forma original.
2. Procesables como un producto fundido, por encima de una temperatura específica y volver a un estado sólido por enfriamiento.
3. Ausencia de fluencia significativa.

El polímero de elastómero termoplástico de etileno debería tener una baja cristalinidad con objeto de ser elástico. El grado de cristalinidad es típicamente 40 % en peso o menos, e incluso puede ser menor a 30 % en peso.

El polímero de elastómero termoplástico de etileno debería tener más de 50 % en peso de monómero de etileno.

5 El grado de cristalinidad del elastómero termoplástico preferible es preferiblemente 40 % en peso o menos e incluso puede ser menor a 30 % en peso. Tal grado de cristalinidad suministra buenas propiedades de elasticidad.

La poliolefina termoplástica libre de grupo(s) (B) silano es un plastómero (E). El plastómero (E) puede ser una poliolefina, de modo adecuado un copolímero de etileno y alfa-copolímero(s).

10 Plastómero (E) significa en esta memoria una poliolefina de muy baja densidad, más preferiblemente poliolefina de muy baja densidad polimerizada usando catalizador de sitio individual, preferiblemente metaloceno. Típicamente, el plastómero (E) de poliolefina son copolímeros de etileno. Estos plastómeros (E) de poliolefina tienen una densidad inferior a 915 kg/m³, de modo adecuado inferior a 905 kg/m³, de modo más adecuado inferior a 891 kg/m³ y de manera adecuada al máximo inferior a 881 kg/m³. La densidad está por encima de 860 kg/m³, de manera más adecuada más de 880 kg/m³. Los plastómeros (E) de poliolefina tienen una tasa de flujo en estado fundido menor a 15 g/10 min, de manera adecuada entre 2 y 20 g/10 min y de manera más adecuada entre 4 y 10 g/10 min.

20 En una realización preferida, los plastómeros (E) de poliolefina son preparados con por lo menos un catalizador de metaloceno, que tiene un significado bien conocido en la técnica. La resina de plastómero (E) puede ser preparada también con más de un catalizador de metaloceno o puede ser una mezcla de múltiples resinas de plastómero preparadas con diferentes catalizadores de metaloceno. En algunas realizaciones, el plastómero (E) es un polímero de etileno sustancialmente lineal (SLEP). Los SLEPs y otros plastómeros (E) catalizados con metaloceno son conocidos en la técnica, por ejemplo en el documento US 5,272,236. Las resinas de plastómero producidas con catalizadores de metaloceno están también disponibles comercialmente, por ejemplo como plastómeros Queo^{MR} disponibles de Borealis, resinas de plastómero ENGAGE^{MR} disponibles de Dow Chemical Co. o polímeros EXACT^{MR} de Exxon o polímeros TAFMER^{MR} de Mitsui.

25 Los componentes de polímero de la composición de polímero de la invención pueden estar en forma de una mezcla homogénea (sistema de una fase) o en forma de una mezcla heterogénea (sistema de fase separada por lo menos parcialmente).

30 En una realización preferible de una capa de película de un artículo laminado, el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano es un copolímero que consiste en unidades de etileno y unidades de comonómero que contiene grupo(s) silano, y la poliolefina termoplástica está en una fase (homogénea). Ello indica que todos los componentes del polímero que consisten preferiblemente en el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano y poliolefina termoplástica libre de grupo(s) (B) silano, en la composición de polímero son compatibles (es decir miscibles). El sistema de una fase contribuye a las propiedades ópticas.

35 Preferiblemente, la composición de polímero tiene menos de 1 % en peso de fase blanda, según se mide en "Métodos de prueba".

En una realización de la invención, la cantidad total de grupo(s) silano en la composición de polímero es menor a 1 % en peso, de manera adecuada 0.75 % en peso. La cantidad mínima de grupo(s) silano es por lo menos 0.1 % en peso, de manera adecuada 0.3 % en peso. La cantidad de grupo(s) silano es medida como se describe en "Métodos de prueba".

40 La composición de polímero de la invención habilita para disminuir la cantidad total de grupo(s) silano, sin sacrificar entre otros la adhesión, propiedades mecánicas, tales como fluencia, y ópticas, lo cual es muy ventajoso para aplicaciones de artículos laminados. El beneficio es menos grupo(s) polar(es) en la composición de polímero, lo cual puede reducir la concentración de agua en el artículo laminado. Esto reducirá también el coste total de la composición de polímero.

45 La composición de polímero de acuerdo con la invención tiene de manera adecuada una densidad de 860 a 910 kg/m³, de manera adecuada 870 a 905 kg/m³ y de manera adecuada al máximo 875 a 900 kg/m³. Cuanto menor sea la densidad, mejores son las propiedades ópticas. Cuanto mayor sea la densidad, mejor es el desempeño de fluencia.

50 La capa laminada de película es producida típicamente en un proceso de laminación al vacío. En este proceso, los componentes del laminado, después de haber sido ensamblados, son colocados dentro de un aparato de laminación al vacío, en el cual por aplicación de una temperatura aumentada, de aproximadamente 130°C a 170°C, de manera adecuada 140°C a 160°C, y una presión incrementada de membrana por un tiempo de 6 a 30 min, de manera

adecuada 10 a 30 min, de manera más adecuada 10 a 20 min, se forma el laminado bajo vacío.

En una realización, la composición de polímero es libre de peróxidos. La composición de polímero de la invención es producida preferiblemente mediante polimerización del copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano, en un proceso por radicales a presión elevada. La composición de polímero de la invención tiene muy buenas propiedades de fluencia, por lo cual puede evitarse el paso de entrecruzamiento con peróxido. Cuando se produce el artículo laminado, puede evitarse el entrecruzamiento con peróxido durante el paso de laminación de los elementos de película; esto simplifica el proceso y es ventajoso para la vida de uso del artículo laminado.

Otra ventaja de la invención es una ventana más amplia de temperatura en el paso de laminación y tiempo reducido de laminación.

La composición de polímero de acuerdo con la invención puede contener además diferentes aditivos, tales como, antioxidantes, desactivadores de metales, otros estabilizantes por ejemplo estabilizantes de proceso, lubricantes, agentes colorantes y estabilizantes contra UV, en una cantidad de 0.1 % en peso a 8 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de polímero.

Preferiblemente, la cantidad combinada (% en peso) del copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano y la poliolefina (B) termoplástica es mayor que 80 % en peso y de manera más adecuada mayor que 90 % en peso e incluso de manera más adecuada mayor que 95 % en peso en la resina base. Con máxima preferencia, la composición de polímero de la invención consiste en el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano y la poliolefina (B) termoplástica, como los únicos componentes poliméricos. Debe entenderse que la composición de polímero de la invención puede comprender también, y preferiblemente comprende, aditivos como se definieron anteriormente. Además, los aditivos pueden estar presentes en forma de un concentrado como es bien conocido de la técnica, en el cual los aditivos están en una mezcla con un polímero vehículo. En tal caso, el polímero vehículo del concentrado no se contará dentro de los componentes poliméricos en la composición de polímero. Se contará como aditivo.

En otra realización de la invención, la composición de polímero comprende un catalizador (F) de condensación. El catalizador (F) de condensación debería ser capaz de entrecruzar los grupo(s) silano presentes en la composición de polímero de la invención. El catalizador de condensación puede ser añadido como un concentrado, directamente a la composición de polímero de la invención o por migración. Además, dicho catalizador de condensación puede ser añadido como un líquido por inyección directa dentro de un extrusor, tal como un extrusor de película o puede mezclarse el catalizador de condensación con la composición de polímero y alimentar la mezcla al extrusor, tal como un extrusor de película. El factor decisivo es la actividad del catalizador de condensación. La cantidad de catalizador suficiente para curar el polímero funcionalizado dependerá generalmente del tipo específico seleccionado, pero preferiblemente variará de aproximadamente 0.01 a 1 partes en peso por 100 partes en peso del polímero de silano.

De acuerdo con ello, el catalizador de condensación puede ser añadido a la composición de polímero como un concentrado mediante mezcla en seco de pellas de la composición de polímero con las pellas del concentrado, antes de alimentar a un extrusor. El catalizador de condensación puede ser añadido por migración. Esto es logrado permitiendo que por ejemplo el catalizador de condensación migre desde otra capa que está en contacto directo o indirecto con la capa que será entrecruzada.

Otra realización de la invención se refiere a un proceso para añadir un catalizador de condensación a un extrusor, que comprende la mezcla del copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano con la poliolefina (B) termoplástica y el catalizador de condensación líquido, en un premezclador antes del extrusor, tal como un extrusor de película, extrudir dicha mezcla y formar una película y entrecruzar dicha película en el momento apropiado, es decir después de la laminación, hasta un artículo laminado. El copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano y la poliolefina (B) termoplástica pueden estar como pellas separadas o ser compuestos previamente en un paso separado.

Preferiblemente, la capa de película de acuerdo con la invención es laminada. Los beneficios de la película son tiempo de laminación más rápido y ventana más amplia de temperatura para hacer la película y el laminado la película. En una realización de la invención, el artículo laminado comprende por lo menos una capa de película que comprende la composición de polímero como se ha definido en cualquiera de las realizaciones precedentes, preferiblemente el artículo laminado comprende una capa sustrato, de manera adecuada una capa de vidrio o una capa de metal y por lo menos una capa en la que la por lo menos una capa comprende, preferiblemente consiste en, está hecha de una composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las realizaciones precedentes. De manera adecuada, la capa de película que comprende la composición de polímero como se definió en cualquiera de las realizaciones precedentes, debería ser adyacente y estar en directo contacto con el sustrato. Preferiblemente el artículo laminado tiene una capa frontal y posterior de vidrio y una capa hecha de una composición de polímero de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones precedentes.

La invención comprende además un artículo laminado de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones previas, en las cuales la fluencia es menor que 1 mm a 90°C, cuando se mide como se describió en "Métodos de prueba" y una adhesión por encima de 20 N/cm, cuando se mide como se describió en "Métodos de prueba". Preferiblemente el laminado tiene una adhesión por encima de 50 N/cm y con máxima preferencia por encima de 80 N/cm.

- 5 La invención también se refiere a un proceso para laminar la composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, en el que la composición de polímero es laminada a 100 a 160 °C.

Métodos de prueba

a) Tasa de flujo en fundido

- 10 Se midió la tasa MFR2 de flujo en fundido, de acuerdo con ISO 1133 a 190°C y una carga de 2.16 kg para homo y copolímeros de etileno.

b) Densidad: se midió la densidad de acuerdo con ISO 1183D y ISO1872-2 para la preparación de la muestra.

c) El contenido (% en peso y % molar) de comonomero polar presente en el polímero y el contenido (% en peso y % molar) de unidades que contienen grupo(s) silano (preferiblemente comonomero) presentes en la composición de polímero (preferiblemente en el polímero):

- 15 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero del polímero en la composición de polímero.

Espectros de ¹H RMN cuantitativa registrados en el estado de solución usando un espectrómetro Bruker Advance III 400 RMN operando a 400.15 MHz. Todos los espectros fueron registrados usando una sonda estándar de banda ancha inversa de 5 mm a 100°C, usando nitrógeno gaseoso para todo el sistema neumático. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂) usando butilhidroxitolueno (BHT) diterciario (CAS 128-37-0) como estabilizante. Se empleó excitación estándar de pulso simple utilizando un pulso de 30 grados, un retardo de relajación de 3 s y sin rotación de muestra. Se adquirió un total de 16 transitorios por el espectro usando 2 barrios maniquí. Se recolectó un total de 32k de puntos de datos por FID con un tiempo de residencia de 60 μs, que correspondió a una ventana espectral de aproximadamente 20 ppm. Luego el FID fue llenado a cero a 64k puntos de datos y se aplicó una función de ventana exponencial con ampliación de línea de 0.3 Hz. Se eligió este ajuste primariamente por la habilidad para resolver las señales cuantitativas resultantes de copolimerización de metilacrilato y viniltrimetilsiloxano, cuando están presentes en el mismo polímero.

25 Se procesaron espectros ¹H RMN cuantitativos, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas usando programas de automatización de análisis espectral a la medida. Se hizo referencia interna de todos los desplazamientos químicos a la señal residual de solvente protonado, a 5.95 ppm.

30 Cuando estaban presentes, se observaron señales características resultantes de la incorporación de vinilacitato (VA), metil acrilato (MA), butilacrilato (BA) y viniltrimetilsiloxano (VTMS), en diferentes secuencias de monómeros (Randell89). Todos los contenidos de comonomero, fueron calculados respecto a todos los otros monómeros presentes en el polímero.

- 35 Se cuantificó la incorporación de vinilacitato (VA), usando la integral de la señal a 4.84 ppm asignada a los sitios *VA, teniendo en cuenta el número de núcleos de reporte por comonomero y corrigiendo el traslapamiento de los protones OH de BHT, cuando estaban presentes:

$$VA = (I_{*VA} - (I_{AtBHT})/2) / 1$$

- 40 Se cuantificó la incorporación de metilacrilato (MA) usando la integral de la señal a 3.65 ppm asignada a los sitios 1MA, teniendo en cuenta el número de núcleos de reporte por comonomero:

$$MA = I_{1MA} / 3$$

Se cuantificó la incorporación de butilacrilato (BA) usando la integral de la señal a 4.08 ppm asignada a los sitios 4BA, teniendo en cuenta el número de núcleos de reporte por comonomero:

$$BA = I_{4BA} / 2$$

- 45 Se cuantificó la incorporación de viniltrimetilsiloxano usando la integral de la señal a 3.56 ppm asignada a los sitios 1VTMS, teniendo en cuenta el número de núcleos de reporte por comonomero:

$$VTMS = I_{1VTMS} / 9$$

ES 2 811 973 T3

Se observaron señales características resultantes del uso adicional de BHT como estabilizante. se cuantificó el contenido de BHT usando la integral de la señal a 6.93 ppm asignada a los sitios ArBHT, teniendo en cuenta el número de núcleos de reporte por molécula:

$$BHT = I_{ArBHT} / 2$$

- 5 Se cuantificó el contenido de comonomero de etileno usando la integral de la señal alifática a granel (granel) entre 0.00 - 3.00 ppm. Esta integral puede incluir los sitios 1VA (3) y α VA (2) de incorporación de vinilacetato aislado, sitios *MA y α MA de incorporación de metilacrilato aislado, sitios 1BA (3), 2BA (2), 3BA (2), *BA (1) y α BA (2) de incorporación de butilacrilato aislado, los sitios*VTMS y α VTMS de incorporación de vinilsilano aislado y los sitios alifáticos de BHT así como los sitios de secuencias de polietileno. Se calculó el contenido total de comonomero de etileno basado en la integral de granel y compensando por las secuencias observadas de comonomero y BHT:

$$E = (1/4)*[I_{granel} - 5*VA - 3*MA - 10*BA - 3*VTMS - 21*BHT]$$

Debería notarse que la mitad de las señales α en la señal a granel representa etileno y no comonomero, y que se introduce un error insignificante debido a la inhabilidad para compensar los dos extremos (S) de cadena saturada sin sitios de ramificación asociados.

- 15 La totalidad de las fracciones molares de un monómero (M) dado en el polímero, fue calculada como:

$$fM = M / (E + VA + MA + BA + VTMS)$$

Se calculó la incorporación total de comonomero de un monómero (M) dado en porcentaje molar, a partir de las fracciones molares de la manera estándar:

$$M[\% \text{ molar}] = 100 * fM$$

- 20 Se calculó la incorporación total de comonomero de un monómero (M) dado, en porcentaje en peso a partir de las fracciones molares y el peso molecular del monómero (MW) de la manera estándar:

$$M[\% \text{ en peso}] = 100 * (fM * MW) / ((fVA * 86.09) + (fMA * 86.09) + (fBA * 128.17) + (fVTMS * 148.23) + ((1-fVA-fMA-fBA-fVTMS) * 28.05))$$

randa1189

- 25 J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

Es evidente para una persona experta, que el principio anterior puede ser adaptado de manera similar para cuantificar el contenido de cualesquier comonomero(s) polar(es) adicional(es) diferentes a MA BA y VA, si está dentro de la definición de comonomero polar, como se da en la presente memoria, y para cuantificar el contenido de cualesquier unidades adicionales que contienen grupo(s) silano que son diferentes a VTMS, si están dentro de la definición de unidades que contienen grupo(s) silano, como se da en la presente memoria, usando la integral de la respectiva señal característica.

- 30 d) Fluencia

Se prepararon películas de la muestra, con espesor de 0.45 mm. Se cortaron dos muestras de 30 mm * 120 mm de la película. Se lavaron con isopropanol dos portaobjetos de vidrio con superficie plana de 30 mm * 150 mm * 3.85 mm de espesor, y se les preparó dejándolos secar. También se prepararon dos máscaras de Teflon (0.1 mm de espesor) con un hueco de 100 mm * 15 mm.

Se preparó un espécimen de prueba de fluencia teniendo la estructura de vidrio, máscara, película, película, máscara y vidrio. Los portaobjetos de vidrio fueron ubicados teniendo un desplazamiento de 20 mm. El espécimen de prueba fue laminado al vacío a 150°C, con tiempo de evacuación de 300 segundos, tiempo de presión de 660 segundos con 800 mbar de presión de membrana, en un P. Energy L036LAB. Las máscaras de Teflon prevenía que las películas de polímero fluyeron hacia afuera, dando así un ancho y longitud especificados de la película laminada.

40 Después de la laminación, se retiraron las máscaras de Teflon y el exceso de película que no había estado en contacto con el vidrio. El espécimen de prueba fue marcado con una distancia de 75 mm, correspondiendo a la

fluencia cero. Se insertó verticalmente el espécimen de prueba en un horno, con temperatura especificada, soportando solamente uno de los portaobjetos de vidrio. Se midió la fluencia como la distancia relativa a la fluencia cero, en tiempos especificados, obteniendo de ese modo la distancia que el espécimen de prueba se había movido durante la prueba.

- 5 La fluencia ha sido vista como la resistencia a la disposición a elevadas temperaturas del laminado.

e) Transmitancia

Se prepararon películas de 0.45 mm de la muestra de polímero. Se acondicionaron las películas de acuerdo con las especificaciones estándar.

- 10 Se colocó una película entre dos portaobjetos de vidrio (con un espesor de 1.0 mm y una transmitancia total de 91.6 % entre 400 nm y 1150 nm) y se laminó la muestra al vacío a 150°C, con tiempo de evacuación de 150 segundos, tiempo de presión de 300 segundos, con una presión de membrana de 200 mbar en un P. Energy L036LAB.

- 15 Se registró la transmitancia entre 400 nm y 1150 nm con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR con una esfera de integración de 150 mm. Se calculó la transmitancia solar ponderada, entre 400 nm y 1150 nm, usando la fórmula 1 de acuerdo con el borrador estándar IEC 82/666/NP, usando la irradiancia de fotón espectral de referencia, como se da en IEC 60904-3.

La transmitancia puede ser vista como la cantidad total de luz que va a través de la muestra, incluyendo la transmitancia (directa) dispersa y paralela.

f) Adhesión

- 20 Para las mediciones de adhesión se usaron las películas extrudidas, con un espesor de 0.45 mm. La fuerza de adhesión fue medida sobre vidrio estándar de ventana lavado con isopropanol y secado. Se prepararon muestras de adhesión mediante laminación de dos películas sobre una placa de vidrio (dimensiones 30 x 300 x 4 mm (b*d)) con una tira de Teflon entre el vidrio y la película, para la medición de prueba de adhesión. Antes de la laminación se colocó encima de las dos películas también una lámina de respaldo. La laminación fue ejecutada a 150°C por 15 minutos y una presión de 800 mbar usando un laminador P. Energy L036LAB completamente automatizado.
- 25 Después de la laminación se retiró la tira de Teflon. se tajó un espécimen del vidrio de muestra, con un ancho de 15 mm para la medición de la fuerza de pelado. Se midió la adhesión sobre una máquina de tensión Alwetron TCT 25 con un ángulo de pelado de 90 °C y una velocidad de pelado de 100 mm/min. La prueba de pelado fue ejecutada hasta una elongación de 100 mm durante medición constante de la fuerza de pelado con una celda de carga de 1kN.
- 30 De la medición se tomaron la fuerza (N) máxima, mínima y media. Se midió la adhesión (N/cm) a partir de la fuerza media dividida por el ancho del espécimen (15 mm).

g) Medición de la absorción de agua

- 35 Las mediciones de absorción de agua fueron hechas sobre las películas extrudidas con un espesor de 0.45 mm y una longitud de 200 mm. Las películas examinadas fueron acondicionadas por 3 semanas en una sala constante a 23°C y una humedad relativa de 50%. La determinación de la absorción de agua a partir del contenido total de agua en las muestras fue realizada por titulación Karl-Fisher. El equipo usado fue el equipo de titulación Mettler DL39 Coulometric KF. Las muestras han sido calentadas hasta 180°C para la medición del contenido total de agua.

h) Mediciones de cizallamiento dinámico (mediciones de frecuencia de barrido)

- 40 La caracterización de productos fundidos de polímero por mediciones de cizallamiento dinámico cumple con los estándares ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones fueron ejecutadas en un reómetro rotacional Anton Paar MCR501 controlado por tensión, equipado con una geometría de plato paralelo de 25 mm. Las mediciones fueron emprendidas sobre platos moldeados por compresión, usando atmósfera de nitrógeno y ajustando un esfuerzo dentro del régimen viscoelástico lineal. Las pruebas de cizallamiento oscilatorio fueron realizadas a 190 °C aplicando un intervalo de frecuencia entre 0.01 y 600 rad/s y ajustando una brecha de 1.3 mm.

- 45 En un experimento de cizallamiento dinámico, la muestra es sometida a una deformación homogénea bajo un esfuerzo de cizallamiento o tensión de cizallamiento) variable sinusoidal (modo de esfuerzo y tensión controlados, respectivamente). En un experimento de esfuerzo controlado, la muestra es sometida a un esfuerzo sinusoidal que puede ser expresado por

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{1}$$

Si el esfuerzo aplicado está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de tensión sinusoidal resultante

puede ser dada por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

en la que

σ_0 y γ_0 son las amplitudes de tensión y esfuerzo, respectivamente

5 ω es la frecuencia angular

δ es el desplazamiento de fase (pérdida de ángulo entre esfuerzo aplicado y respuesta de tensión)

t es el tiempo.

10 Los resultados de pruebas dinámicas son expresados típicamente por medio de varias funciones reológicas diferentes, es decir el módulo G' de almacenamiento de esfuerzo, el módulo G'' de pérdida de cizallamiento, el módulo G^* de cizallamiento complejo, la viscosidad η^* de cizallamiento complejo, la viscosidad η' de cizallamiento dinámico, el componente fuera de fase de la viscosidad η'' de cizallamiento complejo y la tangente de pérdida, $\tan \delta$, que puede ser expresada como sigue:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (8)$$

15 Aparte de las funciones reológicas mencionadas anteriormente, pueden determinarse también otros parámetros reológicos tales como el denominado índice $EI(x)$ de elasticidad. El índice $EI(x)$ de elasticidad es el valor del módulo G' de almacenamiento, determinado para un valor del módulo G'' de pérdida, de x kPa y puede ser descrito por la ecuación (9).

$$EI(x) = G' \text{ para } (G'' = x \text{ kPa}) \text{ [Pa]} \quad (9)$$

20 Por ejemplo, el $EI(5\text{kPa})$ es el definido por el valor del módulo G' de almacenamiento, determinado para un valor de G'' igual a 5 kPa.

Referencias:

- 1] Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finlandia, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol, 11th (1992), 1, 360-362
- 25 [2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finlandia, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).
- [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

Composición de las mezclas

30 Los diferentes materiales compuestos fueron compuestos en un extrusor a escala piloto (Prism TSE 24TC). Se mezcló bien la mezcla obtenida, en condiciones dadas en la tabla abajo y extruyó hasta una cuerda y se formaron

pellas.

Valores de temperaturas ajustadas (°C)						Extrusor		
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	rpm	Rendimiento	Presión
120°C	140°C	140°C	140°C	135°C	130°C	222	7.7 kg/h	55 bar

Preparación de muestra de película

5 Se extruyeron películas (cintas) con una dimensión de 50 mm de ancho y 0.45 mm de espesor en un extrusor Collin teach-line E 20T para las mediciones de adición y transmitancia. Las cintas fueron producidas con las siguientes temperaturas ajustadas:

150/150/150°C y 50 rpm.

Ejemplos

Materiales

10 EVS (1.9 % en peso): Copolímero de etileno-VTMS producido de manera convencional mediante un reactor tubular de alta presión, usando iniciador convencional de peróxido, con una temperatura máxima de 285°C, en el que monómeros de etileno reaccionaron con cantidades de vinil trimetoxisilano (VTMS) para dar 1.9 % en peso de contenido de silano en el copolímero. Se usó CTA para regular el MFR como es sabido por una persona experta. La tasa de flujo de producto fundido (MFR2@190°C) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) la cual es 1 g/10 min.

15 UL04331, EVA (43 % en peso): Copolímero de etileno vinil acetato (EVA), que tiene una tasa de flujo de producto fundido (MFR2@190°C) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) que es 31 g/10 min y el contenido de vinil acetato que es 43 % en peso respecto a la cantidad total de monómeros para el EVA. La poliolefina saturada fue preparada mediante un proceso de polimerización a alta presión. Producida y vendida por Exxon Chemicals.

20 Queo 8201: Copolímero de etileno y 1-octeno que tiene una densidad de 882 kg/m³ y una tasa de flujo de producto fundido de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) que es 1 g/10 min. El polímero es producido con un catalizador de metaloceno en un proceso de polimerización en solución. Está disponible comercialmente de Borealis.

Queo 2M135: Copolímero de etileno y 1-octeno que tiene una densidad de 882 kg/m³ y una tasa de flujo de producto fundido de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) que es 7 g/10 min. El polímero es producido con un catalizador de metaloceno en un proceso de polimerización en solución. Está comercialmente disponible de Borealis.

25 Terpolímero de EVS (1.3 % en peso) MA (24 % en peso) producido por un reactor tubular de alta presión (250MPa), de una manera convencional usando iniciador convencional de peróxido, con una temperatura máxima de 285°C, donde los monómeros de etileno reaccionaron con cantidades de comonómeros de vinil trimetoxisilano (VTMS) y metilacrilato (MA), para dar contenido de 1.3 % en peso de silano y contenido de 24 % en peso de MA en el terpolímero. Se usó CTA para regular el MFR como es bien conocido por la persona experta. La tasa de flujo de producto fundido (MFR2@190°C) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) que es 25 g/10 min.

PVB de Solutia, Saflex PVB PA61

Resultados

35 La Tabla 1 muestra el impacto sobre el desempeño de la fluencia cuando se añade EVS (1.9 % en peso) con una mayor temperatura de fusión. La adición de 20% de EVS (1.9 % en peso) a Queo 8201 hará que la muestra pase la prueba de fluencia a 110°C. En esta prueba, la composición preferida es 20% de EVS (1.9 % en peso), 80% de Queo 8201, solucionando el problema de la fluencia mientras tiene una influencia limitada en el desempeño óptico.

Tabla 1. Resultados sobre la prueba de fluencia. las pruebas fueron ejecutadas secuencialmente, iniciando a 90°C.

		Fluencia 90°C	Fluencia 110°C	Fluencia 115°C
EVS (1.9 % en peso)	Queo 8201	Movimiento después de 48h	Movimiento después de 72h	Movimiento después de 18h

(continuación)

		Fluencia 90°C	Fluencia 110°C	Fluencia 115°C
EVS (1.9 % en peso)	Queo 8201	Movimiento después de 48h	Movimiento después de 72h	Movimiento después de 18h
100	0	0 mm	0 mm	0 mm
80	20	0 mm	0 mm	1 mm
60	40	0 mm	0 mm	5 mm
40	60	0 mm	0 mm	10 mm
20	80	0 mm	0 mm	7 mm
0	100	>20 mm	Falla	Falla

5 Los resultados a 115°C indican que la ausencia de fluencia a 110°C es un resultado de la elevada temperatura de fusión de EVS (1.9 % en peso). Cuando pasa el punto de fusión de EVS (1.9 % en peso) (T_m es 108°C) las muestras comienzan a presentar fluencia. Sin embargo, después de 48h a 115°C, las muestras no se habían movido respecto a los resultados después de 18h. Los resultados en la Tabla 2 concluyen que una mezcla de EVS (1.9 % en peso): Queo 8201 (20:80) no necesita ser entrecruzada para pasar la prueba de fluencia a 110°C.

Transmitancia de plastómero puro y mezclas de plastómero/EVS usando una esfera de integración.

10

Table 2. Transmitancia de mezclas

EVS (1.9 % en peso)	Transmitancia total 400-1150 nm.	
	Queo 8201	Queo 2M135
0%	89.7%	90.4%
10%		88.1%
20%	87.5%	86.6%
30%		85.4%
40%	86.2%	84.3%

Por adición de hasta 40 % en peso de un copolímero de EVS (1.9 % en peso) dentro del material de plastómero Queo, la transmitancia total está todavía en tal nivel alto para hacer estos compuestos de plastómero Queo con EVS, un excelente material para ser usado como un material de película en un artículo laminado.

15

Tabla 3 Adhesión de las mezclas de Queo2M135 y EVS (1.9% en peso)

Muestra	Fuerza máx. (N)	Fuerza min. (N)	Fuerza media (N)	Adhesión (N/cm)
100% QUEO 2M135			sin adhesión	

(continuación)

Muestra	Fuerza máx. (N)	Fuerza min. (N)	Fuerza media (N)	Adhesión (N/cm)
10% EVS (1.9 % en peso) 90% Queo 2M135	101	43	55	37
20% EVS (1.9 % en peso) 80% Queo 2M135	128	37	99	67
30% EVS (1.9 % en peso)	179	67	118	78
70% Queo 2M135				
40% EVS (1.9 % en peso) 60% Queo 2M135	260	-	264	176
60% EVS (1.9 % en peso) 40% Queo 2M135		47	60	40
70% EVS (1.9 % en peso) 30% Queo 2M135	68	30	44	29
80% EVS (1.9 % en peso) 20% Queo 2M135			sin adhesión	
90% EVS (1.9 % en peso) 10% Queo 2M135			sin adhesión	
100% EVS (1.9 % en peso)			sin adhesión	

- 5 Pure Queo 2M135 no muestra adhesión al vidrio, debido a la falta de grupos trimetoxisilano, véase la Tabla 3. Mediante mezcla de un copolímero de EVS dentro del plastómero, la adhesión aumenta con la cantidad de EVS debido a la mayor cantidad de silano en el compuesto. Por adición de 60 % en peso de un copolímero de EVS, o más, sorprendentemente la adhesión desciende a pesar de una cantidad mayor de grupos silano en el compuesto.

Tabla 4, absorción de agua

EVA UL043 31	PVB Solutia	Queo 2M135	Queo 8201	EVS (1.9 % en peso)	EVS (1.3 % en peso) MA (24 % en peso)	2M135 /EVS (1.9 % en peso) 90/10 % en peso	2M135 /EVS (1.9 % en peso) 80/20 % en peso	2M135 /EVS (1.9 % en peso) 70/30 % en peso
764 ppm	925 ppm	13 ppm	32 ppm	32 ppm	185 ppm	45 ppm	34 ppm	32 ppm

- 10 Las mediciones de absorción de agua fueron realizadas sobre las películas extrudidas, con un espesor de 0.45 mm y una longitud de 200 mm. Las películas examinadas fueron acondicionadas por 3 semanas en una sala constante a 23°C y una humedad relativa de 50%. Las mezclas de plastómero y copolímero de EVS tienen una absorción de agua muy baja, véase la Tabla 4. Los materiales de película deberían tener una absorción de agua muy baja o de casi cero y baja tasa de transmisión de vapor de agua.

15

Tabla 5, la adición de EVS (1.9 % en peso) trabaja como ayuda de proceso para Queo8201

	η^* 0.05rad/s [Pa.s]	η^* 300rad/s [Pa.s]	SHI (0.05/300)	MFR (190,2.16)
EVS (1.9 % en peso)/Queo8230 (20/80)	799	186	4.29	14.68
EVS (1.9 % en peso)/Queo8230 (40/60)	2063	218	9.46	7.87
EVS (1.9 % en peso)/Queo8230 (60/40)	5010	251	19.96	3.81
EVS (1.9 % en peso)/Queo8230 (80/20)	10800	288	37.5	1.68
EVS (1.9 % en peso)/Queo8201 (20/80)	14020	708	19.80	0.96
EVS (1.9 % en peso)/Queo8201 (80/20)	19960	413	48.32	0.72

Las muestras fueron compuestas como anteriormente. En la tabla 5 se dan los parámetros reológicos de las mezclas. El SHI, como se calcula mediante la relación de viscosidad a $0.05/300 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, muestra claramente que con el incremento de la cantidad del EVS (1.9 % en peso) aumenta el adelgazamiento por cizallamiento, indicando que la procesabilidad mejora a elevada atención de cizallamiento.

Tabla 6, mezclas de Queo y copolímero de EVS y terpolímero de EVS MA

Mezcla	Composición	Fase blanda (%)
Queo 2M135/EVS (1.9 % en peso)	60/40	< 0.1
Queo 2M135/EVS (1.9 % en peso)	80/20	< 0.1
Queo 2M135/EVS (1.9 % en peso)	20/80	< 0.1
Queo 8201/EVS (1.9 % en peso)	20/80	0.2
Queo 8201/EVS (1.9 % en peso)	40/60	0.4
Queo 8201/EVS (1.9 % en peso)	60/40	0.1
Exact 8230/EVS (1.3 % en peso) MA (24 % en peso)	80/20	7.2
Exact 8230/EVS (1.3 % en peso) MA (24 % en peso)	60/40	10.0
Exact 8230/EVS (1.3 % en peso) MA (24 % en peso)	20/80	42.3

Se fabricaron películas de 0.45 mm como se describió anteriormente. Las películas fueron cortadas a baja temperatura a $-100^\circ \text{ Celsius}$ y fueron analizadas con un AFM en modo AC usando un soporte AC 200TS. Los resultados fueron analizados con el programa Asilum Software Analyse. La fase blanda indica que las muestras tienen separación de fases. La tabla 6 muestra que un copolímero de etileno y vinil trimetoxi silano junto con un plastómero da un sistema de una fase, mientras un terpolímero de etileno, vinil trimetoxi silano y metilacrilato da un sistema de dos fases, lo cual es malo para las propiedades ópticas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero para una capa de película, que comprende
 - (A) 10 a 50 % en peso de un copolímero de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano, que tiene una densidad de más de 910 kg/m³ a menos de 960 kg/m³, y
 - 5 (B) por lo menos 50 % en peso de una poliolefina termoplástica libre de grupo(s) silano que es un plastómero (E) que tiene una densidad de más de 860 kg/m³ a menos de 915 kg/m³, en el que las densidades son determinadas de acuerdo con ISO1183D usando especímenes de prueba de acuerdo con ISO 1872-2, en la que la composición de polímero tiene fluencia de menos de 1mm a 90 °C durante 48 horas, cuando se mide como se describe en "Métodos de prueba", y una adhesión de más de 20 N/cm, cuando se mide como se describe en "Métodos de prueba".
- 10 2. La composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano está en una cantidad de 10 a 45 % en peso, de manera adecuada 25 a 45 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de polímero.
3. La composición de polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el copolímero (A) de etileno con unidades que contienen grupo(s) silano tiene una densidad superior a 910 kg/m³ como se describe en "Métodos de prueba".
- 15 4. La composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la poliolefina termoplástica libre de grupo(s) (B) silano está presente en una cantidad de 60 a 90 % en peso, de manera adecuada 55 a 75 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de polímero.
5. La composición de polímero compuesta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la cantidad total de grupo(s) silano en la composición de polímero es menor que 1 % en peso, preferiblemente 0.75 % en peso.
- 20 6. La composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición de polímero tiene densidad de 860 a 910 kg/m³ y un MFR₂ de 1-10 g/10 min.
7. La composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición de polímero es libre de peróxidos.
- 25 8. La composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición de polímero tiene un estabilizante contra UV y un antioxidante presente en una cantidad de 0.1 a 5 % en peso, sobre la base del peso total de la composición de polímero.
9. La composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición de polímero comprende un catalizador (F) de condensación.
- 30 10. La composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que el catalizador (F) de condensación es añadido como
 - un concentrado
 - o por migración
- 35 - o como un líquido por inyección directa dentro de un extrusor, tal como un extrusor de cable
 - o mezcla de catalizador de condensación con la composición de polímero y alimentación de la mezcla al extrusor, tal como un extrusor de película.
11. Una capa de película hecha de la composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, preferiblemente una capa de película para laminación.
- 40 12. Un artículo laminado que comprende por lo menos una capa de película que comprende la composición de polímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que incluye una capa sustrato y por lo menos una capa, en la que la por lo menos una capa comprende una composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
13. Un artículo laminado de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la capa sustrato es una capa de vidrio.
- 45 14. Un artículo laminado de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, en el que la fluencia es menor que 1 mm a 90°C y una adhesión por encima de 20 N/cm.

15. Un proceso para la producción de un artículo laminado, que comprende una composición de polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición de polímero es laminada a 130°C a 170°C.