



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0607021-3 B1

(22) Data do Depósito: 11/04/2006

(45) Data de Concessão: 01/03/2016
(RPI 2356)



(54) Título: FOLHAS POLIMÉRICAS DE BAIXA UMIDADE PARA PROCESSO SEM AUTOCLAVE

(51) Int.Cl.: B32B 17/10; B32B 37/04

(52) CPC: B32B 17/10018; B32B 17/10036; B32B 17/10761; B32B 17/10853; B32B 17/10862; B32B 17/10871; B32B 37/04

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2005 US 11/106,598

(73) Titular(es): SOLUTIA INC.

(72) Inventor(es): YINONG MA, ARISTOTELIS KARAGIANNIS, FRANÇOIS KORAN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**FOLHAS
POLIMÉRICAS DE BAIXA UMIDADE PARA PROCESSO SEM AUTOCLAVE**".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se ao campo de intercamadas poli-
5 méricas usadas em painéis de vidro de múltiplas camadas e, especificamen-
te, a presente invenção se refere ao campo de intercamadas poliméricas
com um teor de umidade relativamente baixo.

Fundamentos

Poli(vinil butiral) (PVB) é comumente usado na fabricação de
10 folhas poliméricas que podem ser usadas como intercamadas em laminados
transmissores de luz, como vidro de segurança ou laminados poliméricos.
Vidro de segurança se refere tipicamente a um laminado transparente com-
preendendo uma folha de poli(vinil butiral) disposta entre dois painéis de vi-
dro. O vidro de segurança freqüentemente é usado para proporcionar uma
15 barreira transparente em aberturas arquitetônicas e automotivas. Sua princi-
pal função é absorver energia, como a causada pelo impacto de um objeto,
sem permitir a penetração através da abertura.

Um método recentemente exposto de fabricação de vidro de se-
gurança é apresentado no pedido de patente norte-americana 2003/0148114
20 A1 (Bourcier et al.). Esse método envolve, entre várias modalidades, o uso
de um processo sem autoclave, com aplicação de pressão, para laminação
de vidro. Folhas poliméricas usadas no processo sem autoclave, com aplica-
ção de pressão, têm, mais desejavelmente, um baixo teor de umidade, o que
facilita o processo de laminação. Outros métodos sem autoclave de lamina-
25 ção de vidro de segurança também são conhecidos na técnica e empregam
tipicamente, de preferência, folhas poliméricas de baixa umidade. Entre as
várias técnicas que foram usadas para produzir folhas poliméricas de baixo
teor de umidade, entretanto, muitas, se não todas, aumentam a complexida-
de e/ou dificuldade do processo de fabricação.

30 Portanto, são necessários métodos aperfeiçoados adicionais
para a fabricação de painéis de vidro de múltiplas camadas que sejam lamina-
dos usando-se processos sem autoclave, como aqueles expostos no pedido de

patente U.S. 2003/0148114 A1, entre outros.

Sumário da Invenção

5 Descobriu-se agora, surpreendentemente, de acordo com a presente invenção, que processos de laminação de vidro do tipo sem autoclave podem se tornar mais eficientes com o uso de folhas poliméricas de poli(vinil butiral) de baixo teor de umidade que tenham sido produzidas usando-se poli(vinil butiral) plastificado, com um teor de hidroxila residual baixo e bem definido.

Descrição Detalhada

10 Descobriu-se, surpreendentemente, que o uso de poli(vinil butiral) com um teor de hidroxila residual relativamente baixo e bem definido permite a produção de uma folha de poli(vinilbutiral) que se equilibra em um teor de umidade repetível, relativamente baixo e desejável, com pouco ou nenhum condicionamento, e que é adequado para uso em processos sem autoclave.

A presente invenção se refere a métodos para a fabricação de painéis de vidro de múltiplas camadas compreendendo uma folha de poli(vinil butiral) de baixo teor de umidade usando processos sem autoclave, como os processos descritos em detalhes aqui mais adiante. Embora métodos convencionais para a produção de folhas de poli(vinil butiral) de baixo teor de umidade tenham envolvido, entre outras técnicas, o uso de fornos, radiação infravermelha e radiação de microondas para condicionar folhas de poli(vinil butiral), a presente invenção apresenta um método para a produção de folhas de poli(vinil butiral) de baixo teor de umidade que envolve a fabricação das folhas com um teor de hidroxila residual relativamente baixo. As folhas de poli(vinil butiral) de baixo teor de hidroxila residual resultantes da presente invenção, com pouco ou nenhum condicionamento adicional, equilibram-se nos níveis relativamente baixos desejáveis de umidade que são preferidos para uso em laminação sem autoclave. Isso vantajosamente evita a necessidade de uma etapa de condicionamento, ou reduz o tempo e as despesas requeridas para condicionar apropriadamente uma folha de poli(vinil butiral) antes da e durante a laminação.

Conforme é bem conhecido na técnica, a resina de poli(vinil butiral) é tipicamente produzida por hidrólise de poli(acetato de vinila) em poli(álcool vinílico) e, então, reação do poli(álcool vinílico) com um ácido para produzir poli(vinil butiral). Como nenhuma etapa é tipicamente completa, o poli(vinil butiral) em geral tem um teor de acetato residual e um teor de hidroxila residual, além do teor de vinil butiral, em que o teor de acetato residual é expresso como poli(acetato de vinila), e o teor de hidroxila residual é expresso como poli(álcool vinílico), e o "teor de acetato residual" é medido como poli(acetato de vinila). Conforme exposto em detalhes em Vinyl Acetal

5 Polymers, na Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3ª Edição, Volume 8, páginas 381 - 399, de B. E. Wade (2003) (Wade), tipicamente se usa um processo aquoso ou um processo em solvente para formar poli(vinil butiral) a partir de poli(acetato de vinila). Em qualquer caso, os vários ajustes de processo que podem ser feitos para controlar as razões finais de teor de acetato residual, teor de hidroxila residual e poli(vinil butiral) são bem conhecidos na técnica, e vários são descritos em detalhes em Wade. Em particular, um aumento na razão de substrato para reagente, com uma correspondente alteração do tempo e da temperatura de reação, pode ser usado para produzir o teor de hidroxila residual desejado.

10 Em várias modalidades da presente invenção, a folha polimérica de poli(vinil butiral) tem um teor de hidroxila residual (poli(álcool vinílico)), medido como porcentagem em peso da resina de poli(vinil butiral), de 10,0 a 18,0, 12 a 18,0, 14,0 a 17,0 ou menos que 18,0, menos que 16,0, menos que 14,0 ou menos que 12,0.

15 Folhas de poli(vinil butiral) preparadas a partir de resina com um teor de hidroxila residual nessas faixas, de acordo com a presente invenção, têm um teor de umidade, a uma umidade relativa de 25%, de menos de 0,35, menos de 0,30, menos de 0,25 ou menos de 0,20. Outras variáveis que afetam o teor de umidade final de uma folha polimérica, por exemplo, teor e tipo de plastificante e níveis de acetal e acetato residuais, podem ser

20 ajustados, conforme se conhece na técnica, para proporcionar esses teores de umidade desejados ao nível de teor de hidroxila residual indicado.

25 30

Conforme será descrito em maiores detalhes abaixo, as folhas de poli(vinil butiral) de baixo teor de umidade da presente invenção são muito úteis em métodos de laminação sem autoclave, e particularmente em métodos sem autoclave, com aplicação de pressão, de laminação de painéis de vidro de múltiplas camadas compreendendo folhas de poli(vinil butiral).

Em uma modalidade típica, uma única folha de poli(vinil butiral) da presente invenção é disposta entre duas camadas de vidro para formar uma pilha, e, então, a pilha é laminada usando-se um processo sem autoclave. Conforme aqui usado, uma "pilha" é qualquer construto de múltiplas camadas que tenha várias camadas individuais de materiais poliméricos, vidro e, opcionalmente, outros tipos de camadas, dispostas em contato entre si. Forma-se uma pilha antes da laminação e, através do processo de laminação, a pilha é transformada em um painel de vidro de múltiplas camadas acabado.

Em várias outras modalidades, camadas adicionais podem ser acrescentadas à pilha antes da laminação, incluindo, mas não limitadas a, camadas de película polimérica (conforme descrito abaixo), camadas de folha polimérica (conforme descrito abaixo), folhas de poli(vinil butiral) adicionais com os teores de hidroxila residual relativamente baixos acima descritas e camadas de vidro adicionais.

Em várias modalidades, forma-se uma pilha que inclui duas folhas de poli(vinil butiral) da presente invenção, entre as quais se dispõe uma película polimérica. Em outras modalidades, a pilha inclui uma folha de poli(vinil butiral) da presente invenção e uma folha polimérica, entre as quais se dispõe uma película polimérica. Tipicamente, qualquer uma das pilhas acima descritas neste parágrafo pode ser formada com as camadas poliméricas dispostas entre dois painéis de vidro.

Em outras modalidades, forma-se uma pilha de bicamada com a seguinte configuração: vidro//folha de poli(vinil butiral) da presente invenção//película polimérica//vidro. A laminação dessa pilha usando-se um processo sem autoclave resulta em uma bicamada em que o segundo painel de vidro é removido por sua separação do restante do produto acabado na in-

terface de película polimérica//vidro. Camadas poliméricas adicionais podem ser incorporadas na bicamada acima descrita, quando desejado, por exemplo, usando-se duas iterações de folha de poli(vinil butiral)//película polimérica entre os dois painéis de vidro.

5 Processos sem Autoclave

Conforme aqui usado, um "processo sem autoclave" para laminação de janelas de múltiplas camadas é um processo de laminação que não requer o uso de condições de autoclavagem padronizadas para conseguir um produto laminado aceitável. Entre os processos sem autoclave estão os processos sem autoclave de bolsa ou anel de vácuo e os processos sem autoclave de rolos com ângulo de acunhamento.

Processos sem Autoclave de Bolsa ou Anel de Vácuo

As folhas poliméricas da presente invenção são utilizáveis em processos sem autoclave de bolsa de vácuo que não requerem a aplicação de pressão, além da induzida pela aplicação de um vácuo, para laminar um painel de vidro de múltiplas camadas. Um processo para emprego de uma técnica sem autoclave de bolsa de vácuo é exposto na patente U.S. nº 5.536.347 (daqui por diante, a patente '347). Folhas poliméricas de baixo teor de umidade, como aquelas aqui expostas, podem melhorar a robustez do processo e expandir a janela operacional (temperatura do processo) dos métodos sem autoclave expostos na patente '347.

Outro processo sem autoclave com aplicação de vácuo no qual as folhas poliméricas da presente invenção são utilizáveis emprega uma câmara de vácuo. O processo "Vulcano" (Omnia, Itália) envolve a inserção de um pré-laminado em uma câmara vedada, após o que se exerce um vácuo enquanto a temperatura é elevada para efetuar a laminação.

Processos sem Autoclave com Aplicação de Pressão

As folhas poliméricas da presente invenção são particularmente úteis em processos sem autoclave com aplicação de pressão, que incluem um método de rolos com ângulo de acunhamento que emprega um calor relativamente elevado.

Um processo de rolos com ângulo de acunhamento particular-

mente útil foi exposto no pedido de patente U.S. 2003/148114. Tipicamente, as folhas de vidro e a folha de poli(vinil butiral) e, opcionalmente, outras camadas são montadas juntas, e o excesso de folha de poli(vinil butiral) além das bordas do vidro é aparado para ser removido (formando um pré-prensado). O corte no tamanho apropriado pode ser feito antes ou depois da
5 montagem, caso desejado, ou, alternativamente, após a etapa de colagem descrita a seguir.

As camadas do pré-prensado são levadas a uma temperatura suficiente para colar as camadas entre si em uma etapa de colagem subsequente. A temperatura de colagem pode variar com a formulação da camada
10 de poli(vinil butiral) (ou outra camada de plástico usada). Para uma intercamada de baixo módulo, pode-se conseguir uma colagem suficiente para manter as camadas juntas à temperatura ambiente. Para a maioria dos laminados contendo uma única folha de poli(vinil butiral) entre duas folhas de
15 vidro, pode-se desenvolver uma colagem suficiente a uma temperatura de colagem entre cerca de 40°C e cerca de 130°C, de preferência entre cerca de 70°C e cerca de 100°C. Uma montagem de vidro//poli(vinil butiral)//vidro, que, nesse estágio, é chamada de pré-prensado, pode ser levada à temperatura de colagem em uma unidade preaquecedora compreendendo um recinto de forno equipado com um arranjo de tubos aquecedores infravermelhos
20 através dos quais o laminado é transportado sobre um leito de rolos transportadores acionados por um motor de acionamento. Alternativamente, aquecedores de convecção, microondas e outras formas equivalentes para suprir calor, ou combinações delas, também podem ser usados para preaquecer os laminados.
25

A montagem de vidro e intercamada de poli(vinil butiral) é, então, submetida a uma pressão de colagem de curto prazo, suficiente para remover o excesso de ar interfacial da intercamada-vidro, o que faz com que as camadas adiram entre si e as bordas se colem, para evitar a reentrada de ar.
30 A combinação resultante de camadas coladas é aqui chamada de pré-laminado. A técnica preferida de aplicação de uma pressão de colagem é utilizar meios de rolos com ângulo de acunhamento, que são conhecidos por

aqueles versados na técnica de fabricação de laminados de vidro de segurança. Um meio de rolos com ângulo de acunhamento pode consistir em um conjunto de rolos de ângulo de acunhamento opostos com superfícies resili-
entes, como de borracha, que giram em direções opostas para a passagem
5 da montagem de pré-prensado através de um ângulo de acunhamento entre
esses rolos. A pressão exercida sobre a montagem na aplicação de pressão
de curto prazo é, de preferência, durante um tempo de menos de 15 minu-
tos. Com o uso de uma aplicação de pressão de curto prazo com rolos de
ângulo de acunhamento, a aplicação de preferência é, de preferência, duran-
10 te um tempo que varia de cerca de 0,02 a cerca de 100 segundos, mais pre-
ferivelmente durante um tempo que varia de cerca de 0,04 a 50,0 segundos.
Esses períodos de tempo são de escala similar às etapas de colagem en-
contradas em linhas de laminação convencionais e muito mais curtos que o
ciclo de pressão com autoclave comercial típico de 60 a 150 minutos.

15 Entretanto, a invenção não se limita ao uso de meios de rolos
com ângulo de acunhamento para desenvolver a desaeração e a pressão de
colagem. Contanto que alguma aplicação de pressão de curto prazo mínima
seja exercida sobre o laminado, os meios de aplicação da pressão de cola-
gem não são críticos. Bolsas infláveis, uma prensa usando pratos, correias
20 contínuas, rolos múltiplos ou escalonados ou outros também poderiam ser
usados.

Conforme aqui usado, aplicação de pressão de colagem de curto
prazo descreve a pressão sobre uma montagem de pré-prensado durante
um tempo suficiente para desaerar e colar a intercamada ao vidro, sem ne-
cessariamente causar uma fluência permanente da intercamada ou forçar
25 uma dissolução completa do ar na intercamada, conforme se encontra
quando se usa uma autoclave. A pressão mínima que deve ser aplicada é,
de preferência, de pelo menos cerca de 0,352 quilogramas por centímetro
quadrado (5 libras por polegada quadrada). O rolo com ângulo de acunha-
30 mento é um meio preferido de aplicação da pressão de curto prazo. A im-
pressão dos rolos (área sobre a qual o rolo aplica pressão) sobre o laminado
varia dependendo do desenho do rolo com ângulo de acunhamento e é tipi-

camente de cerca de 10 milímetros, embora essa dimensão não seja crítica. A força exercida pelos rolos sobre o laminado varia, de preferência, de cerca de 36 a 35.720 quilogramas por metro linear (2 - 2.000 libras por polegada linear (pli)) de rolo, embora pressões fora dessa faixa sejam utilizáveis. O

5 tempo durante o qual a pressão de ângulo de acunhamento é aplicada varia com a velocidade do laminado através dos rolos com ângulo de acunhamento, mas em geral não é menor que 0,02 ou maior que 100 segundos. Conforme entendido por aqueles versados na técnica, a pressão exercida por uma montagem de rolos com ângulo de acunhamento não é suficiente para

10 realizar a combinação de resultados conseguida em uma autoclave de alta pressão, isto é, forçar o ar para dentro do poli(vinil butiral), eliminar a aspereza superficial do poli(vinil butiral), reduzir as tensões residuais ou promover a adesão completa à interface de poli(vinil butiral)/vidro.

Depois de aplicar a pressão de colagem, o laminado colado é

15 aquecido (em um forno ou, opcionalmente, em uma autoclave abaixo da pressão de autoclave padrão) durante um tempo e a uma temperatura suficientes para desenvolver a adesão, conformar à intercamada de poli(vinil butiral) às superfícies dos e espaçamentos entre os substratos e relaxar as tensões a níveis aceitáveis e dissolver o ar. Essa história térmica pode ser

20 similar à desenvolvida em um processo com autoclave convencional, mas não se limita a isso. A montagem colada pode ser termicamente tratada nesses dispositivos como uma unidade aquecedora de acabamento, incluindo recintos de forno equipados com um arranjo de tubos aquecedores infravermelhos, através dos quais a montagem é transportada sobre um leito de ro-

25 los transportadores acionados por um motor de acionamento. Alternativamente, aquecedores de convecção, microondas e outras formas equivalentes para suprir calor, ou suas combinações, também podem ser usados para acabar os laminados.

Em geral, as temperaturas no processo exposto excedem as

30 temperaturas de autoclave típicas (120°C a 150°C), acelerando, assim, o processo de laminação. A pressões aproximadamente atmosféricas, as montagens de pré-prensado podem ser acabadas, de acordo com este método

de laminação, por aquecimento a temperaturas que variam de cerca de 115°C a 230°C, durante períodos de preferência de cerca de 0,5 a 180 minutos e, mais preferivelmente, de cerca de 2 a 60 minutos. Temperaturas de acabamento na região superior da faixa de temperatura indicada - de cerca de 150°C a 220°C - são preferencialmente usadas com as folhas de poli(vinil butiral) de baixa hidroxila da presente invenção. Podem-se usar temperaturas mais baixas com folhas de poli(vinil butiral) de baixa hidroxila da presente invenção para aplicações sensíveis ao calor, como aplicações em que uma camada de poliéster, como poli(tereftalato de etileno), é incluída na pilha de polímeros.

Depois do tratamento térmico, os laminados acabados são removidos do forno e deixados resfriar. Prefere-se a prática desse processo a pressões atmosféricas (sem autoclave). Embora pressões de autoclave padronizadas não sejam requeridas de acordo com a presente invenção, pressões limitadas, de preferência de menos de cerca de 3 atmosferas, podem ser usadas para intensificar o acabamento dos laminados sem formação de bolhas.

Também é possível realizar a etapa de acabamento usando-se múltiplos ciclos de aquecimento. Por exemplo, um ciclo duplo seria caracterizado por uma imersão em calor inicial, um resfriamento a uma temperatura próxima da temperatura ambiente, uma segunda imersão em calor a uma temperatura que pode ou não ser igual à temperatura de imersão em calor inicial, e um resfriamento final à temperatura ambiente. As temperaturas de acabamento em cada um dos ciclos de aquecimento podem variar de 115°C a 230°C durante períodos de 0,5 a 180 minutos. As etapas de aquecimento podem ser realizadas uma atrás da outra ou podem ser separadas por grandes quantidades de tempo, de modo que a etapa de resfriamento, e/ou retenção, intermediária pode ser de 0 minuto a 50.000 minutos. As temperaturas na etapa de resfriamento intermediária podem variar de -20°C a 100°C. Também está dentro do âmbito deste método realizar as etapas de colagem e acabamento em diferentes tempos. Por exemplo, uma série de pré-laminados poderia ser produzida por bateladas, usando-se a parte de cola-

gem do processo, sendo, então, deixados resfriar à temperatura ambiente. O acabamento térmico final, conforme aqui descrito, pode ser conduzido em um momento posterior conveniente para o laminador (por exemplo, algumas horas mais tarde, no dia seguinte ou qualquer momento posterior). Esse tipo de operação não contínua se presta bem a um processo por bateladas, em que todos os pré-laminados são produzidos antecipadamente, acondicionados em estantes e aquecidos juntos em uma etapa de acabamento final, similar a uma etapa de acabamento em autoclave, mas sem o uso de pressão de autoclave.

10 Folha Polimérica

A descrição a seguir de uma "folha polimérica" se aplica a folhas poliméricas que sejam usadas em painéis de múltiplas camadas da presente invenção que não sejam as folhas de poli(vinil butiral) de baixa hidroxila acima descritas. Para folhas de poli(vinil butiral) acima descritas com o baixo teor de hidroxila residual definido, a descrição a seguir se aplica, com as exceções de que o teor de hidroxila das folhas de poli(vinil butiral) acima descritas é dado nas faixas acima e de que o polímero usado é poli(vinil butiral).

Conforme aqui usado, "folha polimérica" significa qualquer composição polimérica termoplástica formada por qualquer método adequado como uma camada fina, que seja adequada isoladamente ou em pilhas de mais de uma camada para uso como uma intercamada que proporcione uma resistência à penetração adequada e propriedades de retenção de vidro a painéis de vitrificação laminados. Poli(vinil butiral) plastificado é mais comumente usado para formar folhas poliméricas.

A seção a seguir descreve os vários materiais que podem ser usados para formar folhas poliméricas da presente invenção.

Em várias modalidades da presente invenção, a camada de folha polimérica tem entre 0,08 e 3,0 milímetros, 0,15 e 3,0 milímetros, 0,25 e 3,0 milímetros, 0,25 e 1,0 milímetros, 0,25 e 0,5 milímetros ou 0,3 e 0,4 milímetros de espessura.

As folhas poliméricas da presente invenção podem compreender qualquer polímero adequado, e, em uma modalidade preferida, a folha poli-

mérica compreende poli(vinil butiral). Em qualquer das modalidades da presente invenção aqui dadas que compreendam poli(vinil butiral) como o componente polimérico da folha polimérica, outra modalidade é incluída em que o componente polimérico consiste em ou consiste essencialmente em poli(vinil butiral). Nessas modalidades, qualquer das variações de aditivos, incluindo plastificantes, aqui apresentadas pode ser usada com a folha polimérica que tenha um polímero que consiste em ou consiste essencialmente em poli(vinil butiral).

Em uma modalidade, a folha polimérica compreende um polímero à base de poli(álcoois vinílicos) parcialmente acetalizados. Em outra modalidade, a folha polimérica compreende um polímero selecionado do grupo que consiste em poli(vinil butiral), poliuretano, cloreto de polivinila, poli(etileno acetato de vinila), suas combinações e outros. Em modalidades adicionais, a folha polimérica compreende poli(vinil butiral) e um ou mais outros polímeros. Em qualquer das seções aqui em que faixas, valores e/ou métodos preferidos sejam dados especificamente para poli(vinil butiral) (por exemplo, e sem limitação, para plastificantes, porcentagens de componentes, espessuras e aditivos de intensificação de características), essas faixas também se aplicam, quando aplicável, aos outros polímeros e misturas de polímeros aqui apresentadas como utilizáveis como componentes em folhas poliméricas.

Para modalidades compreendendo poli(vinil butiral), o poli(vinil butiral) pode ser produzido por processos de acetaliação conhecidos que envolvem a reação de poli(álcool vinílico) (PVOH) com butiraldeído, na presença de um catalisador ácido, seguido por neutralização do catalisador, separação, estabilização e secagem da resina.

Em várias modalidades, a resina usada para formar as folhas poliméricas da presente invenção compreende de 10 a 35 por cento em peso (% em peso) de grupos hidroxila calculados como poli(álcool vinílico), de 13 a 30% em peso de grupos hidroxila calculados como poli(álcool vinílico) ou de 15 a 22% em peso de grupos hidroxila calculados como poli(álcool vinílico). A resina também pode compreender menos de 15% em peso, 13%

em peso, 11% em peso, 9% em peso, 7% em peso, 5% em peso ou menos de 3% em peso de acetato residual, com o restante sendo um acetal, de preferência butiraldeído acetal, mas opcionalmente incluindo outros grupos acetal em uma menor quantidade, por exemplo, um grupo 2-etil hexanal (veja, 5 por exemplo, a patente U.S. nº 5.137.954).

Em várias modalidades, a folha polimérica compreende poli(vinil butiral) com um peso molecular de pelo menos 30.000, 40.000, 50.000, 55.000, 60.000, 65.000, 70.000, 120.000, 250.000 ou pelo menos 350.000 gramas por mol (g/mol ou Dáltons). Pequenas quantidades de um dialdeído 10 ou trialdeído também podem ser adicionadas durante a etapa de acetalação para aumentar o peso molecular a pelo menos 350 g/mol e alargar a distribuição de pesos moleculares (veja, por exemplo, as patentes U.S. nºs 4.902.464, 4.874.814, 4.814.529, 4.654.179). Conforme aqui usado, o termo "peso molecular" significa o peso molecular médio em peso.

Vários agentes de controle de adesão podem ser usados nas 15 folhas poliméricas da presente invenção, incluindo acetato de sódio, acetato de potássio e sais de magnésio. Sais de magnésio que podem ser usados com essas modalidades da presente invenção incluem, mas não se limitam a, aqueles apresentados na patente U.S. nº 5.728.472, como salicilato de 20 magnésio, nicotinato de magnésio, di(2-aminobenzoato) de magnésio, di(3-hidróxi-2-naftoato) de magnésio e bis(2-etil butirato) de magnésio (Chemical Abstracts número 79992-76-0). Em várias modalidades da presente invenção, o sal de magnésio é bis(2-etil butirato) de magnésio.

Os aditivos podem ser incorporados na folha polimérica para 25 intensificar seu desempenho no produto final. Esses aditivos incluem, mas não se limitam a, os seguintes agentes: agentes antibloqueio, plastificantes, corantes, pigmentos, estabilizadores (por exemplo, estabilizadores ultravioleta), antioxidantes, retardadores de chama, absorvedores de UV, absorvedores de IV e combinações desses aditivos e outros, conforme se conhece na 30 técnica.

Em várias modalidades de folhas poliméricas da presente invenção, as folhas poliméricas podem compreender de 20 a 60, 25 a 60, 20 a 80,

10 a 70 ou 10 a 100 partes de plastificante por cem partes de resina (ppc). Evidentemente, outras quantidades podem ser usadas quando for apropriado para uma aplicação particular. Em algumas modalidades, o plastificante tem um segmento de hidrocarboneto de menos de 20, menos de 15, menos
5 de 12 ou menos de 10 átomos de carbono.

A quantidade de plastificante pode ser ajustada para afetar a temperatura de transição de vidro (T_g) da folha de poli(vinil butiral). Em geral, quantidades mais elevadas de plastificante são adicionadas para diminuir a T_g . Folhas poliméricas de poli(vinil butiral) da presente invenção podem ter
10 uma T_g de, por exemplo, 40°C ou menos, 35°C ou menos, 30°C, menos de 25°C, menos de 20°C, menos de 15°C ou menos de 10°C, embora sendo maior que -15°C.

Qualquer plastificante adequado pode ser adicionado às resinas poliméricas da presente invenção para formar as folhas poliméricas. Plastifi-
15 cantes usados nas folhas poliméricas da presente invenção podem incluir ésteres de um ácido polibásico ou um álcool poliidrico, entre outros. Plastificantes adequados incluem, por exemplo, di-(2-etilbutirato) de trietileno glicol, di-(2-etilexanoato) de trietileno glicol, dieptanoato de trietileno glicol, dieptanoato de tetraetileno glicol, adipato de diexila, adipato de dioctila, cicloexiladipato de hexila, misturas de adipatos de heptila e nonila, adipato de diisononila, adipato de heptilnonila, sebacato de dibutila, plastificantes poliméricos, como alquídicos sebácicos modificados com óleo, e misturas de fosfatos e adipatos, conforme exposto na patente U.S. nº 3.841.890, e adipatos conforme exposto na patente U.S. nº 4.144.217, e misturas e combinações dos
20 precedentes. Outros plastificantes que podem ser usados são adipatos mistos preparados com álcoois C_4 a C_9 alquílicos e C_4 a C_{10} ciclo álcoois, conforme exposto na patente U.S. nº 5.013.779, e ésteres de C_6 a C_8 adipato, como adipato de hexila. Em várias modalidades, o plastificante usado é adipato de diexila e/ou di-(2-etilexanoato) de trietileno glicol.

30 Qualquer método adequado pode ser usado para produzir as folhas poliméricas da presente invenção. Detalhes dos processos para preparação de poli(vinil butiral) são conhecidos por aqueles versados na técnica

(veja, por exemplo, as patentes U.S. nº 2.282.057 e 2.282.026). Em uma modalidade, pode-se usar o método de solvente descrito em Vinyl Acetal Polymers, na Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3ª Edição, Volume 8, páginas 381 - 399, de B. E. Wade (2003). Em outra modalidade, pode-se usar o método aquoso aí descrito. O poli(vinil butiral) é comercialmente disponível em várias formas, por exemplo, na Solutia Inc., St. Louis, Missouri, como resina Butvar®.

Conforme aqui usado, "resina" se refere ao componente polimérico (por exemplo, poli(vinil butiral)) que é removido da mistura que resulta da catálise ácida subsequente neutralização dos precursores poliméricos. A resina em geral tem outros componentes além do polímero, por exemplo, poli(vinil butiral), como acetatos, sais e álcoois. Conforme aqui usado, "material em fusão" se refere a uma mistura em fusão de resina com um plastificante e opcionalmente outros aditivos, por exemplo, agentes antibloqueio.

Um método exemplificativo para a formação de uma folha de poli(vinil butiral) compreende a extrusão de poli(vinil butiral) em fusão compreendendo resina, plastificante e aditivos - o material em fusão - forçando-se o material em fusão através de uma matriz de folha (por exemplo, uma matriz com uma abertura que seja substancialmente maior em uma dimensão que na dimensão perpendicular). Outro método exemplificativo para a formação de uma folha de poli(vinil butiral) compreende vazar um material em fusão de uma matriz sobre um rolo, solidificar a resina e, subsequente-mente, remover a resina solidificada como uma folha.

Película Polimérica

Conforme aqui usado, uma "película polimérica" significa uma camada polimérica relativamente fina e rígida que funciona como uma camada intensificadora de desempenho. Películas poliméricas diferem de folhas poliméricas, conforme aqui usado, pelo fato de que as películas poliméricas, por si mesmas, não proporcionam a resistência à penetração e as propriedades de retenção de vidro necessárias a uma estrutura de vitrificação de múltiplas camadas, mas, ao invés, conferem aperfeiçoamentos de desempenho, como caráter de absorção de infravermelho. O poli(tereftalato de

etileno) é o mais comumente usado como uma película polimérica.

Películas poliméricas usadas na presente invenção podem ser qualquer película adequada que seja suficientemente rígida para proporcionar uma superfície estável e relativamente plana, por exemplo, as películas poliméricas convencionalmente usadas como camada intensificadora de desempenho em painéis de vidro de múltiplas camadas. A película polimérica é, de preferência, opticamente transparente (isto é, objetos adjacentes a um lado da camada podem ser confortavelmente vistos pelo olho de um observador particular que olhe através da camada pelo outro lado) e normalmente tem um módulo de tração maior, em algumas modalidades, significativamente maior, independentemente da composição, do que a folha polimérica adjacente. Em várias modalidades, a película polimérica compreende um material termoplástico. Entre os materiais termoplásticos com propriedades adequadas estão os náilons, poliuretanos, acrílicos, policarbonatos, poliolefinas, como polipropileno, acetatos e triacetatos de celulose, polímeros e copolímeros de cloreto de vinila e outros. Em várias modalidades, a película polimérica compreende materiais como películas termoplásticas reestiradas com as propriedades indicadas, que incluem poliésteres. Em várias modalidades, a película polimérica compreende ou consiste em poli(tereftalato de etileno) e, em várias modalidades, o tereftalato de polietileno foi biaxialmente estirado para melhorar a resistência e/ou foi termicamente estabilizado para conferir características de baixa contração quando submetido a temperaturas elevadas (por exemplo, menos de 2% de contração em ambas as direções após 30 minutos a 150°C).

Em várias modalidades, a película polimérica pode ter uma espessura de 0,013 milímetros a 0,20 milímetros, de 0,025 milímetros a 0,1 milímetro ou de 0,04 milímetros a 0,06 milímetros. A película polimérica pode ser opcionalmente tratada ou revestida superficialmente com uma camada de desempenho funcional para melhorar uma ou mais propriedades, como adesão ou reflexão de radiação infravermelha. Essas camadas de desempenho funcional incluem, por exemplo, uma pilha de multicamadas para refletir radiação solar infravermelha e transmitir luz visível quando exposta à

luz do sol. Essa pilha de multicamadas é conhecida na técnica (veja, por exemplo, WO 88/01230 e patente U.S. nº 4.799.745) e pode compreender, por exemplo, uma ou mais camadas metálicas com a espessura de Angstroms e uma ou mais (por exemplo, duas) camadas dielétricas de cooperação óptica seqüencialmente depositadas. Conforme também se sabe (veja, por exemplo, as patentes U.S. nºs 4.017.661 e 4.786.783), a(s) camada(s) metálica(s) pode(m) opcionalmente ser aquecida(s) por resistência elétrica para descongelar ou desembalar quaisquer camadas de vidro associadas. Várias técnicas de revestimento e tratamento superficial para película de poli(tereftalato de etileno) e outras películas poliméricas que podem ser usadas com a presente invenção são apresentadas no pedido europeu publicado nº 0157030. Películas poliméricas da presente invenção também podem incluir uma camada de revestimento duro e/ou antineblina, conforme se conhece na técnica. Películas poliméricas da presente invenção também podem incluir pigmentos, padrões impressos e imagens, conforme se conhece na técnica.

A presente invenção inclui métodos de preparação de um painel de vidro de múltiplas camadas, compreendendo o uso de um processo sem autoclave com aplicação de pressão, conforme aqui descrito mais acima, para formar um painel de vidro de múltiplas camadas compreendendo uma folha de poli(vinil butiral) com um teor de umidade, a uma umidade relativa de 25%, de menos de 0,35, menos de 0,30, menos de 0,25, ou menos de 0,20, como porcentagem em peso da folha, e/ou um teor de hidroxila residual de 10,0 a 18,0, 12 a 18,0, 14,0 a 17,0 ou menos de 18,0, menos de 16,0, menos de 14,0 ou menos de 12,0, conforme medido como porcentagem em peso de poli(álcool vinílico) da resina de poli(vinil butiral) usada para formar a folha.

A presente invenção também inclui métodos de preparação de um painel de vidro de múltiplas camadas, compreendendo a formação de uma pilha de quaisquer dos construtos em camadas aqui apresentados, e laminação da pilha usando um processo sem autoclave com aplicação de pressão.

A presente invenção inclui painéis de vitrificação de múltiplas camadas e, especificamente, painéis de vidro de múltiplas camadas, como vidro de segurança arquitetônico e pára-brisas de automóveis, preparados por qualquer um dos métodos a presente invenção.

5 Além das modalidades dadas acima, outras modalidades compreendem um substrato de vitrificação rígido diferente do vidro. Nessas modalidades, o substrato rígido pode compreender acrílico, Plexiglass®, Lexan® e outros plásticos, como policarbonato, que sejam convencionalmente usados para vitrificação.

10 Várias características da folha polimérica e/ou vidro laminado e técnicas de medição serão agora descritas para uso com a presente invenção.

O teor de umidade de uma folha polimérica é determinado usando-se um Titroprocessador Automático Karl Fischer (Coulômetro Brinkmann
15 Karl Fischer Metrohm® modelo nº 831 em tandem com um Thermoprep Brinkmann Karl Fischer modelo nº 832 - disponíveis na Brinkmann Instruments, Westbury, Nova Iorque). Com esse equipamento, usa-se o padrão ASTM D6304-04a para determinar o teor de umidade.

A clareza de uma folha polimérica, e particularmente de uma
20 folha de poli(vinil butiral), pode ser determinada medindo-se o valor de turvação, que é uma quantificação da luz não transmitida através da folha. A porcentagem de turvação pode ser medida de acordo com a seguinte técnica. Um aparelho para a medição da quantidade de turvação, um Turvômetro, Modelo D25, que é disponível na Hunter Associates (Reston, VA), pode ser
25 usado de acordo com ASTM D1003-61 (Reaprovada 1977) - Procedimento A, usando-se Iluminante C, a um ângulo de observador de 2 graus. Em várias modalidades da presente invenção, a porcentagem de turvação é de menos de 5%, menos de 3% e menos de 1%.

A adesão a golpe pode ser medida de acordo com a seguinte
30 técnica, e quando "a golpe" é aqui citado para quantificar a adesão de uma folha polimérica ao vidro, usa-se a seguinte técnica para determinar a adesão a golpe. Amostras de laminados de vidro de duas camadas são prepa-

radas com condições de laminação em autoclave padronizadas. Os laminados são resfriados a cerca de -17°C (0°F) e manualmente golpeados com um martelo para quebrar o vidro. Todo o vidro quebrado que não esteja aderido à folha de poli(vinil butiral) é, então, removido, e a quantidade de vidro deixada aderida à folha de poli(vinil butiral) é visualmente comparada com um conjunto de padrões. Os padrões correspondem a uma escala em que graus variáveis de vidro permanecem aderidos à folha de poli(vinil butiral). Em particular, a um padrão de adesão a golpe de zero, nenhum vidro é deixado aderido à folha de poli(vinil butiral). A um padrão de adesão a golpe de 10, 100% do vidro permanecem aderidos à folha de poli(vinil butiral). Para painéis de vidro laminado da presente invenção, várias modalidades têm uma adesão a golpe de pelo menos 3, pelo menos 5, pelo menos 8, pelo menos 9 ou 10. Outras modalidades têm uma adesão a golpe entre 8 e 10, inclusive.

O "índice de amarelecimento" de uma folha polimérica pode ser medido de acordo com o seguinte: formam-se discos moldados transparentes de folha polimérica com 1 cm de espessura, com superfícies poliméricas lisas que sejam essencialmente planas e paralelas. O índice é medido de acordo com o método ASTM D 1925, "Método de Teste Padrão Para Índice de Amarelecimento de Plásticos", a partir da transmitância de luz espectrofotométrica no espectro visível. Os valores são corrigidos para uma espessura de 1 cm usando-se a espessura de espécime medida. Em várias modalidades da presente invenção, uma folha polimérica pode ter um índice de amarelecimento de 12 ou menos, 10 ou menos ou 8 ou menos.

Em virtude da presente invenção, apresentam-se intercamadas de baixa hidroxila residual e baixo teor de umidade para uso em processos de laminação sem autoclave, em que em geral se preferem intercamadas de baixo teor de umidade.

Exemplo 1

Folhas de poli(vinil butiral) são preparadas a partir de dois conjuntos de resinas. A primeira resina tem um teor de poli(álcool vinílico) residual de 18,7%, um teor de poli(acetato de vinila) residual de 1 - 2% e um

teor de poli(vinil butiral) de 80%, e a segunda resina tem um teor de poli(álcool vinílico) residual de 16,0%, um teor de poli(acetato de vinila) residual de 1 - 2% e um teor de poli(vinil butiral) de 82 - 83%. A essas resinas, adicionam-se 39 partes por cem de resina de bis-(2-etil)hexanoato de trietileno glicol como um plastificante, e as folhas poliméricas com uma espessura de 0,76 mm (0,030 polegadas) são extrudadas e transformadas em folhas. Cinco folhas de cada tipo são preparadas, colocadas em uma câmara ambiental e condicionadas durante três horas a diferentes umidades relativas e a uma temperatura do ar de 70°C. O teor de umidade de equilíbrio das folhas resultantes é medido de acordo com a técnica descrita mais acima. Os resultados são mostrados na tabela abaixo.

Umidade relativa	Teor de umidade da folha - 18,7% de resina de poli(álcool vinílico)	Teor de umidade da folha - 16,0% de resina de poli(álcool vinílico)
9,0	0,117	0,105
16,0	0,251	0,193
27,0	0,415	0,329
40,0	0,702	0,553
62,0	1,322	1,018

Embora a invenção tenha sido descrita com referência a modalidades exemplificativas, aqueles versados na técnica compreenderão que várias alterações podem ser feitas e equivalentes podem substituir seus elementos, sem sair do âmbito da invenção. Além disso, podem-se fazer muitas modificações para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos da invenção, sem sair de seu âmbito essencial. Conseqüentemente, pretende-se que a invenção não se limite às modalidades particulares apresentadas como o melhor modo considerado para a realização desta invenção, mas que a invenção incluam todas as modalidades que estejam dentro do âmbito das reivindicações anexas.

Também se deve entender que quaisquer faixas, valores ou características dados para qualquer componente da presente invenção podem ser usados de maneira intercambiável com quaisquer faixas, valores ou ca-

racterísticas dadas para qualquer outro componente da invenção, quando compatível, para formar uma modalidade com valores definidos para cada um dos componentes, conforme aqui exposto. Por exemplo, pode-se formar uma folha polimérica compreendendo um teor de hidroxila residual em qual-

5 quer uma das faixas dadas, além de quaisquer das faixas dadas para o plastificante, para formar muitas permutações que estejam dentro do âmbito da presente invenção.

As figuras devem ser entendidas como desenhadas em escala, a menos que indicado de outra forma.

10 Cada referência, incluindo artigos de jornais, patentes, pedidos e livros, aqui citada é aqui incorporada por referência em sua inteireza.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de fabricação de um painel de vidro de múltiplas camadas, compreendendo:

5 a formação de uma pilha, em que a dita pilha compreende uma camada de vidro e uma folha polimérica compreendendo poli(vinil butiral), em que a dita folha polimérica compreende menos de 0,35 por cento de umidade em peso, quando deixada equilibrar a 25% de umidade relativa, e foi formada a partir de uma resina de poli(vinil butiral) com 10,0 a 18,0 por cento em peso de teor de hidroxila residual; e

10 a laminação da dita pilha usando um processo sem autoclave.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita resina tem de 12,0 a 18,0 por cento em peso de teor de hidroxila residual.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita resina tem de 13,0 a 17,5 por cento em peso de teor de hidroxila residual.

15 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita folha polimérica compreende menos de 0,25 por cento em peso de umidade.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita folha polimérica compreende menos de 0,15 por cento em peso de umidade.

20 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita pilha também compreende um segundo painel de vidro.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita pilha também compreende uma película polimérica.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a dita pilha também compreende uma segunda folha polimérica.

25 9. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito processo sem autoclave é um processo sem autoclave com aplicação de pressão.

30 10. Método, de acordo com a reivindicação 9, em que o dito processo sem autoclave é um processo sem autoclave com rolos de ângulo de acunhamento.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, em que o dito processo sem autoclave com rolos de ângulo de acunhamento compreende

o processamento do dito painel de vidro de múltiplas camadas a no máximo 3 atmosferas de pressão.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, em que o dito processo sem autoclave com rolos de ângulo de acunhamento compreende a formação de um pré-laminado a uma temperatura de processamento de
5 cerca de 115°C a cerca de 230°C.

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, em que o dito processo sem autoclave com rolos de ângulo de acunhamento compreende o uso de rolos com ângulo de acunhamento durante menos de cerca de 100
10 segundos.

14. Método, de acordo com a reivindicação 10, em que o dito processo sem autoclave com rolos de ângulo de acunhamento compreende o uso de rolos com ângulo de acunhamento a menos de cerca de 35.720 quilogramas por metro linear (2.000 libras por polegada linear) de rolo.

15 15. Método, de acordo com a reivindicação 10, em que o dito processo sem autoclave com rolos de ângulo de acunhamento não requer o uso de condições de vácuo.

16. Método, de acordo com a reivindicação 9, em que o dito processo sem autoclave é um processo de bolsa de vácuo.

20 17. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito processo sem autoclave é um processo de câmara de vácuo.

18. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito processo sem autoclave é um processo de bolsa de vácuo.

25 19. Método, de acordo com a reivindicação 18, em que o dito processo de bolsa de vácuo inclui as etapas de fornecimento de calor a vácuo para colar o dito painel de vidro de múltiplas camadas.

20. Método de fabricação de um painel de vidro de múltiplas camadas, compreendendo:

30 a formação de uma pilha, em que a dita pilha compreende uma primeira camada de vidro, uma segunda camada de vidro e uma ou mais camadas poliméricas dispostas entre a dita primeira camada de vidro e a dita segunda camada de vidro, em que as ditas um ou mais camadas poli-

méricas compreendem uma folha polimérica compreendendo poli(vinil butiral), em que a dita folha polimérica compreende menos de 0,35 por cento de umidade em peso, quando deixada equilibrar a 25% de umidade relativa, e é formada a partir de uma resina de poli(vinil butiral) compreendendo de 10,0 a 18,0 por cento em peso de teor de hidroxila residual; e

a laminação da dita pilha usando um processo de rolos com ângulo de acunhamento sem autoclave.

RESUMO

Patente de Invenção: **"FOLHAS POLIMÉRICAS DE BAIXA UMIDADE PARA PROCESSO SEM AUTOCLAVE"**.

- 5 A presente invenção refere-se ao campo de intercamadas poliméricas usadas em painéis de vidro de múltiplas camadas e, especificamente, a presente invenção se refere ao campo de intercamadas poliméricas com um teor de umidade relativamente baixo e que são adequadas em um processo sem autoclave.