



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 087**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07023794 .6**

96 Fecha de presentación : **07.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1935930**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2008**

54 Título: **Lámina de poliéster mono o multicapa estabilizada.**

30 Prioridad: **19.12.2006 DE 10 2006 059 888**
03.01.2007 DE 10 2007 001 443
24.09.2007 DE 10 2007 045 581

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2011

73 Titular/es: **mitsubishi polyester film GmbH**
Kasteler Strasse 45
65203 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es: **Kliesch, Holger;**
Murschall, Ursula;
Fischer, Ingo;
Jesberger, Martin y
Bothe, Lothar

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 087 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

Lámina de poliéster mono o multicapa estabilizada

La invención se refiere a una lámina de poliéster mono o multicapa estabilizada frente a luz UV. La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de la lámina y a su uso.

5 Los estabilizadores frente a UV para polímeros son conocidos y proceden esencialmente del grupo de sustancias de triazinas, benzotriazoles, aminas impedidas estéricamente (Hals = hindered amin light stabilizer, amina estéricamente impedida fotoestabilizadora) y muchas otras. Un listado se encuentra p.ej. en el documento DE-A-101 35 795. Son igualmente conocidas láminas de poliéster estabilizadas frente a UV orientadas e igualmente está descrita la especial eficacia de estabilizadores de la clase de las triazinas para láminas orientadas (véase p.ej. el documento WO 98/06575).

10 En el documento WO 98/06575 se remite también ya a la distinta idoneidad dentro de la clase de las triazinas y se muestra como especialmente adecuado el comercialmente adquirible Tinuvin 1577 (= 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexil)oxifenol, fabricante Ciba SC, CH).

15 También el documento DE-A 101 35 795 enseña que hay diferencias dentro del grupo de las triazinas y propone una serie de nuevas y conocidas triazinas para la utilización en láminas. En esta publicación se mencionan ciertamente también láminas de poliéster, pero a modo de ejemplo solo se citan láminas de poliolefinas. Aquí se mencionan como adecuadas triazinas con unidades de bisfenilo (compuestos ejemplos a/b/c/d/e/f/g), pero también se menciona como especialmente adecuado el comercialmente adquirible Tinuvin 1577 (compuesto j). Además, se dan a conocer combinaciones con otros estabilizadores frente a UV, entre otros, compuestos del grupo de las HALS. En total, los estabilizadores potencialmente adecuados indicados en las fórmulas suman más de 1000 por las múltiples variaciones posibles. No parece dada una transferibilidad de poliolefinas a poliésteres (especialmente aromáticos), pues las absorciones de UV y las condiciones de procesamiento se diferencian claramente y los estabilizadores deben tener correspondientemente otras propiedades.

20 Tanto el documento DE-A 101 35 795 como también el WO 98/06575 mencionan el Tinuvin 1577 como estabilizador preferido especialmente adecuado.

25 A pesar de todas las ventajas el Tinuvin 1577 posee sin embargo todavía considerables inconvenientes, en especial en el procesamiento en láminas de poliéster orientadas. Así, el Tinuvin 1577 en estado fundido no posee, al igual que otros estabilizadores frente a UV no polímeros, una proporción de la viscosidad digna de mención de la viscosidad total de la masa fundida. Pero como debe dosificarse en concentraciones de 1 a 5% en peso para conseguir estabilidades frente a UV comercialmente utilizables (son requeridos por regla general al menos 5 años de vida útil en condiciones de intemperie bajo condiciones climáticas centroeuropeas o 2 años de ensayo de Florida) resulta en la producción de láminas una considerable caída de la viscosidad. Esto no es deseado y conduce a roturas, estrías y otras alteraciones en la producción. Además, en la utilización de compuestos de triazina se produce un desarrollo de olor que se percibe por muchos como molesto. Además, los compuestos de triazina como Tinuvin 1557 tienen una absorción residual en el espectro de luz visible que conduce a una coloración amarilla de la lámina.

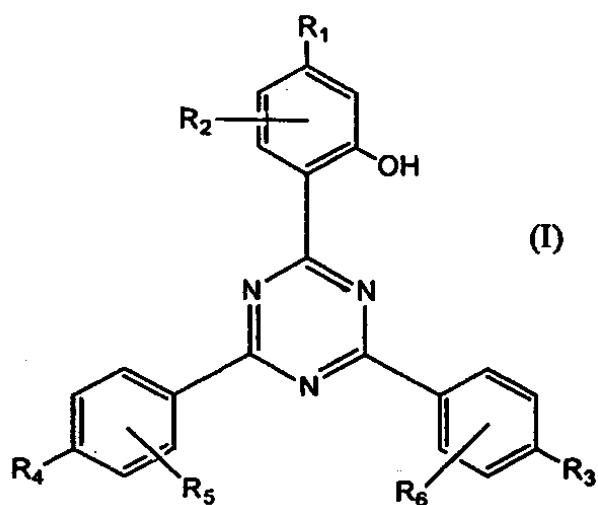
30 Era objetivo de la presente invención superar los inconvenientes anteriormente indicados y proporcionar láminas de poliéster que fueran en lo relativo a su estabilidad frente a UV al menos tan buenas como aquellas que están provistas de Tinuvin 1577, preferiblemente deberían superar en lo relativo a esta propiedad incluso a láminas de poliéster provistas de Tinuvin 1577. Superar significa a este respecto que a una concentración de utilización más baja resulta una estabilidad igual de prolongada o más prolongada frente a radiación UV. Una menor concentración de utilización tiene a este respecto además de las ventajas económicas evidentes también considerables ventajas técnicas.

40 Este objetivo se resuelve mediante la utilización de estabilizadores frente a UV de la siguiente fórmula estructural (I):

45

5

10

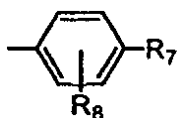


en la que

R₁ significa -H, -alquilo C₁-C₁₂, -arilo, -S-alquilo C₁-C₁₂ o -O-R₉ o -O-alquileo C₁-C₅-C(O)O-R₉, significando R₉ arilo o -alquilo C₁-C₁₂,

15 R₃ y R₄

significan



y

R₂, R₅, R₆, R₇ y R₈ significan independientemente entre sí -H, -alquilo C₁-C₁₂, -O-alquilo C₁-C₁₂, -arilo o -O-arilo,

20

pudiendo ser los restos alquilo con más de dos átomos de C y los restos alquileo con más de un átomo de C indicados lineales o ramificados.

Son preferidos compuestos de fórmula (I) en la que

R₁ es -O-R₉ o -O-CH(CH₃)-C(O)O-R₉, con

R₉ igual a hexilo, heptilo o octilo y

R₂, R₅, R₆, R₇ y R₈ significan -H.

25 Son especialmente preferidos compuestos de fórmula (I) en la que

R₁ es -O-R₉, con

R₉ igual a octilo, en especial 2-etil-hexilo, y

R₂, R₅, R₆, R₇ y R₈ significan -H.

Son igualmente especialmente preferidos compuestos de fórmula (I) en la que

30

R₁ es -O-CH(CH₃)-C(O)O-R₉, con

R₉ igual a octilo, y

R₂, R₅, R₆, R₇ y R₈ significan -H.

35

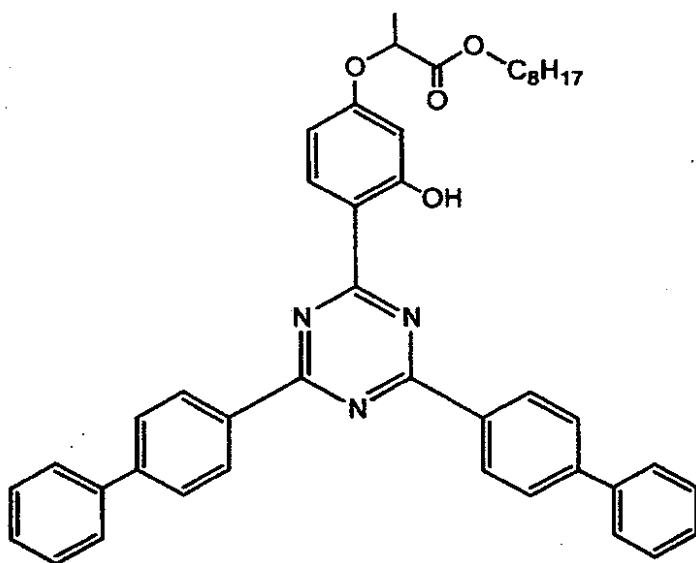
Arilo significa fenilo, piridilo, naftilo, indanilo o indenilo no sustituido o sustituido una o varias veces con OH, Cl, Br, I, NO₂, NH₂, SO₃H, COOH, alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄, preferiblemente fenilo, con especial preferencia fenilo no sustituido.

Es especialmente preferida la 2-(2-hidroxi-4-[1-octiloxicarboniletoxi]fenil)-4,6-bis(4-fenilfenil)-1,3,5-triazina, ofertada

como Tinuvin 479 por Ciba SC (CH).

5

10

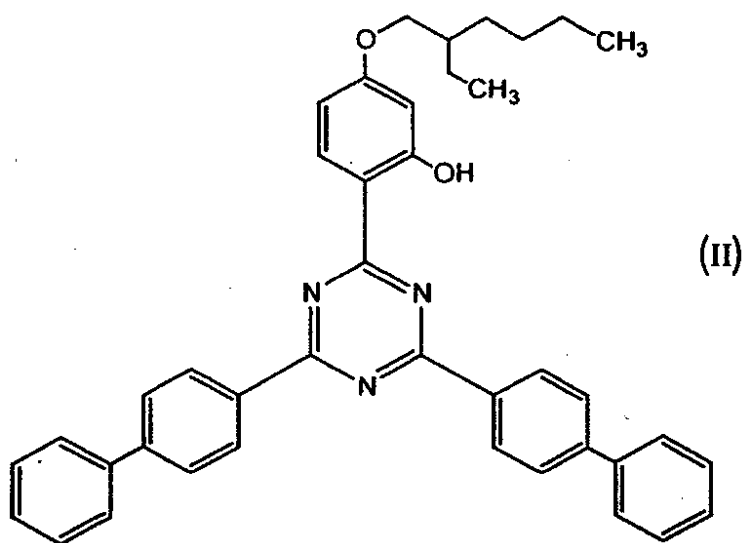


15

Es igualmente preferido el compuesto de fórmula (II)

20

25



30

Los estabilizadores frente a UV indicados se utilizan en concentraciones de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,25 a 4% en peso y con especial preferencia de 0,4 a 2,5% en peso.

En el uso de los compuestos especialmente preferidos Tinuvin 479 y el compuesto de fórmula (II) puede conseguirse la misma estabilidad frente a UV con la mitad de la concentración del Tinuvin 1577.

Los porcentajes en peso indicados a continuación se refieren - en tanto no se indique otra cosa - siempre a la masa de la capa en la que se utilice la substancia en cuestión.

35

El polímero de la capa base B y de las demás capas de la lámina (sin considerar el estabilizador frente a UV y los otros aditivos indicados más adelante) está compuesto preferiblemente en al menos un 80% por un poliéster termoplástico. Para ello son adecuados entre otros poliésteres de etilenglicol y ácido tereftálico (= poli(tereftalato de

5 etileno), PET), de etilenglicol y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico (= poli(2,6-naftalato de etileno), PEN), de 1,4-bis-hidroxi metilciclohexano y ácido tereftálico (= poli(tereftalato de 1,4-bis-ciclohexanodimetileno), PCDT) así como de etilenglicol, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico y ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (= poli(2,6-naftalatodibenzoato de etileno) y poliésteres de ácido isoftálico y etilenglicol así como de mezclas discrecionales de los ácidos carboxílicos y dioles indicados. Son especialmente preferidos poliésteres que están compuestos en al menos un 90% en peso en moles, preferiblemente al menos 95% en moles, por unidades de etilenglicol y ácido tereftálico o por unidades de etilenglicol y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Las unidades monoméricas residuales proceden de otros dioles o ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

10 Son otros dioles alifáticos adecuados por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, glicoles alifáticos de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, en la que n es igual a 1 a preferiblemente menor que 10.

En el polímero para la lámina pueden estar contenidos además hasta 20% en peso de otros polímeros como p.ej. poliolefinas (p.ej. copolímeros de cicloolefina, polipropileno, etc.), poliamidas o polieterimidias. Preferiblemente esta proporción se encuentra sin embargo por debajo del 10% en peso, y con especial preferencia el polímero está compuesto en el 100% en peso por los poliésteres antes indicados.

15 La lámina puede contener adicionalmente aditivos habituales como por ejemplo estabilizadores y/o agentes antiadherencia. Los agentes antiadherencia se utilizan a este respecto preferiblemente en las capas de cubierta (capas A y C) de una lámina multicapa (ABC, B = capa base). Como estabilizadores se utilizan por ejemplo compuestos de fósforo como ácido fosfórico o ésteres del ácido fosfórico. Otros aditivos son p.ej. aceptores de radicales/termoestabilizadores (p.ej. Irganox, preferiblemente Irganox 1010).

20 Son agentes antiadherencia típicos partículas inorgánicas y/o orgánicas, por ejemplo carbonato de calcio, ácido silícico (SiO_2) cristalino o amorfo, talco, carbonato de bario, sulfato de calcio, sulfato de bario, fosfato de litio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, óxido de aluminio, silicatos de aluminio, fluoruro de litio, sales de calcio, bario, cinc o manganeso de los ácidos dicarboxílicos utilizados, dióxido de titanio, caolín o partículas de poliestireno, PMMA o acrilato reticulado.

25 Como agentes antiadherencia pueden seleccionarse también mezclas de dos y varios distintos agentes antiadherencia o mezclas de agentes antiadherencia de la misma composición pero de distinto tamaño de partícula. Los agentes antiadherencia pueden añadirse a las distintas capas de la lámina en las concentraciones respectivamente ventajosas, p.ej. como dispersión glicólica durante la policondensación o a través de mezclas básicas en la extrusión. Habitualmente las concentraciones de los agentes antiadherencia no se encuentran por encima del 5% en peso, preferiblemente no por encima del 1% en peso y las de los pigmentos blancos como TiO_2 no por encima del 20% en peso.

30 Además de los estabilizadores frente a UV conforme a la invención - en tanto sea conveniente - pueden utilizarse otros estabilizadores frente a UV (p.ej. otras triazinas, benzofenonas, etc.) (para una selección véase el documento DE-A-101 35 795, página 8, punto 2), cuya concentración se encuentra preferiblemente en menos del 2% en peso y con especial preferencia en menos del 0,5% en peso. Han mostrado ser inconvenientes compuestos del grupo HALS (hindered amin light stabilizers, aminas estéricamente impedidas fotoestabilizadoras, véase el documento DE-A-101 35 795). Por una parte no pudo medirse - al contrario que la vida útil prolongada descrita en el Ejemplo 7 del documento DE-A-101 35 795 para una lámina de PP - en la utilización de estabilizadores HALS en láminas de poliéster ninguna prolongación considerable de la vida útil bajo radiación UV; además de esto durante la exposición a la intemperie se llegó ya tras 500 horas de exposición a un amarilleamiento, e igualmente a un claro amarilleamiento si la lámina se había regenerado para una reutilización.

En la forma de realización más preferida de la invención no se utilizan además de los estabilizadores frente a UV conforme a la invención ningún otro.

45 En una forma de realización preferida de la invención se añaden de 0,01 a 1% en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,1% en peso de aceptores de radicales (antioxidantes) a una o varias capas de la lámina. Para una selección de aceptores de radicales (antioxidantes) véase el documento DE-A-101 35 795, página 7, punto 1. Se ha mostrado como especialmente adecuado el Irganox 1010 (nº de CAS 6683-19-8) o el estabilizador con el nº de CAS 065140-91-2 de Ciba SC (CH).

50 En otra forma de realización preferida de la invención la lámina se dota de resistencia a la llama. Como estabilizadores frente a la llama sirven a este respecto preferiblemente compuestos de fósforo orgánicos que sean solubles en el poliéster. Son especialmente preferidos compuestos de fósforo que se incorporan en la cadena del poliéster, y además nuevamente preferidos aquellos en los que el/los átomo(s) de fósforo no están incorporados en la cadena principal, sino en una cadena lateral. Un ejemplo de un compuesto semejante que puede incorporarse en la cadena del poliéster es el éster con el nº de CAS 63562-34-5. El agente ignífugo se añade en general en una

concentración tal que el contenido de fósforo del agente ignífugo se encuentre en 0,1 a 2% en peso.

El espesor total de la lámina de poliéster conforme a la invención asciende a 1 a 500 μm , en especial a 10 a 50 μm , preferiblemente a 12 a 30 μm .

5 La lámina es mono o multicapa, pudiendo estar distribuidos todos los materiales utilizados indicados independientemente entre sí en las capas. En láminas multicapa ha mostrado ser ventajoso que la capa de cubierta dirigida a la luz (o en caso de iluminación por ambas caras y al menos láminas de tres capas ambas capas de cubierta) contenga más estabilizador frente a UV que la capa(s) que se encuentra(n) en el interior.

10 Económica y técnicamente son especialmente adecuadas a este respecto formas de realización en las que en láminas con más de dos capas más del 25% y preferiblemente más del 30% y con especial preferencia más del 35% del estabilizador frente a UV se encuentre en la/las capa(s) exterior(es), y con especial preferencia se encuentre en una capa exterior más del 25% y preferiblemente más del 30% y con especial preferencia más del 35% del estabilizador.

15 Se ha mostrado como adecuado a este respecto que ninguna capa contenga más del 7% en peso y preferiblemente ninguna capa más del 5% en peso de estabilizador frente a UV, pues el aumento de la cristalinidad causado por el proceso de estirado reduce la solubilidad del estabilizador frente a UV en la matriz polimérica y puede producirse la exudación del estabilizador. Aquí se ha mostrado como especialmente adecuado el Tinuvin 479, pues este reacciona ostensiblemente con la matriz polimérica e introduce enlaces covalentes y así presenta una migración especialmente baja.

20 En formas de realización multicapa se ha mostrado como adecuado que al menos las primeras dos capas dirigidas hacia la luz incidente contengan estabilizador frente a UV. La proporción de estabilizador frente a UV no debería encontrarse a este respecto preferiblemente en ninguna de estas dos capas por debajo del 0,1%. Se ha mostrado como adecuado en formas de realización transparentes (transparencia > 50%) que todas las capas de la lámina contengan al menos 0,1% en peso de estabilizador frente a UV.

25 Si la capa de la lámina dirigida a la luz contiene menos de 4% en peso de un pigmento blanco (p.ej. TiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , etc.) con un tamaño de partícula medio d_{50} de más de 200 nm se ha mostrado como adecuado que la capa exterior contenga al menos 0,75% en peso de estabilizador frente a UV y con especial preferencia al menos 1,0% en peso de estabilizador frente a UV.

30 En una forma de realización preferida la lámina conforme a la invención presenta a 200°C una contracción en dirección longitudinal y transversal inferior al 10%, preferiblemente inferior al 6% y con especial preferencia inferior al 4%. La lámina presenta además a 100°C una dilatación menor del 3%, preferiblemente menor del 1% y con especial preferencia menor del 0,3%. Esta estabilidad dimensional puede obtenerse por ejemplo por relajación adecuada de la lámina antes del bobinado (véase descripción del procedimiento).

35 En una forma de realización preferida la lámina presenta además un módulo de elasticidad en ambas direcciones de la lámina mayor de 3000 N/mm^2 y preferiblemente mayor de 3500 N/mm^2 y con especial preferencia > 4100 N/mm^2 en dirección longitudinal y transversal. Los valores F5 (fuerza a 5% de alargamiento) se encuentran preferiblemente en dirección longitudinal y transversal por encima de 80 N/mm^2 y preferiblemente por encima de 90 N/mm^2 . Estas propiedades mecánicas pueden obtenerse por ejemplo mediante estiramiento biaxial adecuado de la lámina (véase descripción del procedimiento).

40 Los valores de contracción y mecánicos indicados conducen a que la resistencia de la lámina al envejecimiento por radiación UV y otras influencias meteorológicas como calor y agua se afectan favorablemente.

En otra forma de realización preferida la lámina está recubierta al menos por un lado con un adhesivo para tintas de imprenta. Como recubrimientos son adecuados por ejemplo acrilatos o copoliésteres con contenidos de ácido sulfoisoftálico > 0,2% en peso.

Procedimiento

45 Los polímeros de matriz de poliéster de las distintas capas se preparan por policondensación, o bien partiendo de ácidos dicarboxílicos y etilenglicol (el llamado "procedimiento del PTA") o bien también partiendo de los ésteres de los ácidos dicarboxílicos, preferiblemente los ésteres dimetílicos, y etilenglicol (el llamado "procedimiento del DMT"). Los poli(tereftalatos de etileno) utilizables tienen preferiblemente valores de SV en el intervalo de 600 a 900 y los poli(2,6-naftalatos de etileno) de aprox. 500 a 800.

50 Las partículas - en tanto estén presentes - pueden añadirse ya en la preparación del poliéster. Para ello las partículas dispersadas en etilenglicol, dado el caso molidas, se decantan etc. y se añaden al reactor o bien en el

paso de la (trans)esterificación o bien en el de la policondensación. Preferiblemente puede prepararse de modo alternativo con un extrusor de doble husillo una mezcla básica de poliéster concentrada que contiene partículas o aditivos y en la extrusión de láminas se diluyen con poliéster exento de partículas. Otra posibilidad consiste en que se añadan partículas y aditivos directamente en la extrusión de láminas en un extrusor de doble husillo.

- 5 Partículas orgánicas no reticuladas se añaden o bien en un extrusor de doble husillo a una mezcla básica o bien directamente en la extrusión de láminas.

Los estabilizadores de UV pueden añadirse a la lámina por la tecnología de la mezcla básica. Para ello se funde un poliéster materia prima en un extrusor de doble husillo y se le añade el estabilizador frente a UV. A continuación la mezcla se extruye a través de una boquilla de orificio y se enfría bruscamente en un baño de agua y se granula. Se ha mostrado como adecuado que los contenidos de estabilizador frente a UV en la mezcla básica se encuentren en 1 a 33% en peso, preferiblemente en 5 a 25% en peso y con especial preferencia en 10 a 20% en peso. Contenidos menores son más bien antieconómicos y a partir de aproximadamente 25% en peso se llega a una integración insuficiente del estabilizador frente a UV en la matriz de poliéster, que por encima de 33% en peso conduce a "exudaciones" visibles.

- 15 Los estabilizadores frente a UV pueden añadirse también directamente en la fabricación de las láminas. Para ello el estabilizador se dosifica en las cantidades correspondientes directamente en el extrusor. Esto conduce sin embargo solo en el uso de extrusores de varios husillos (al menos dos) a resultados de distribución realmente buenos.

Se ha mostrado además como adecuado que la entrada del extrusor esté recubierta con una corriente de gas protector (p.ej. nitrógeno o argón), pues los estabilizadores frente a UV conforme a la invención reaccionan sensiblemente a la carga oxidativa tanto en la extrusión directa en la instalación de láminas como en la preparación de mezclas básicas debido a las elevadas temperaturas de extrusión.

- 20 Si se utilizan extrusores de un solo husillo, entonces se ha mostrado como ventajoso secar previamente los poliésteres. En el uso de un extrusor de doble husillo con zona de desgasificación puede prescindirse del paso de secado.

25 Primeramente el polímero o la mezcla de polímeros de la capa o en el caso de las láminas multicapa de las distintas capas se comprimen y licuan en extrusores. Entonces la masa fundida/masas fundidas se conforman en una boquilla de una o varias capas como películas de masa fundida planas, se comprimen a través de una boquilla de ranura lineal y se extraen sobre un cilindro de enfriamiento y uno o varios cilindros de tiraje en donde se enfrían y solidifican.

- 30 La lámina conforme a la invención se orienta biaxialmente, es decir, se estira biaxialmente. El estirado biaxial de la lámina se lleva a cabo lo más frecuentemente de modo secuencial. A este respecto se estira preferiblemente primero en dirección longitudinal (es decir en la dirección de la máquina = dirección MD) y a continuación en dirección transversal (es decir perpendicularmente a la dirección de la máquina = dirección TD). El estirado en dirección longitudinal puede llevarse a cabo mediante dos cilindros que giren con distinta rapidez conforme a la relación de estirado pretendida. Para el estirado transversal se utiliza en general un correspondiente bastidor de mordazas.

35 En lugar del estirado secuencial es también posible, pero no necesario, un estirado simultáneo de la lámina.

La temperatura a la que se lleva a cabo el estirado puede variar en un intervalo relativamente amplio y se rige por las propiedades deseadas de la lámina. En general el estirado en dirección longitudinal se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de 80 a 130°C (temperaturas de calefacción de 80 a 130°C) y en dirección transversal en un intervalo de temperaturas de 90°C (comienzo del estirado) a 140°C (fin del estirado). La relación de estirado longitudinal se encuentra en el intervalo de 2,0:1 a 5,5:1, preferiblemente de 2,2:1 a 5,0:1. La relación de estirado transversal se encuentra en general en el intervalo de 2,4:1 a 5,0:1, preferiblemente de 2,6:1 a 4,5:1.

- 45 Para conseguir las propiedades de la lámina deseadas se ha mostrado como ventajoso que la temperatura de estirado (en dirección MD y TD) se encuentre por debajo de 125°C y preferiblemente por debajo de 118°C.

Antes del estirado transversal pueden recubrirse in-line una o las dos superficie(s) de la lámina por procedimientos conocidos de por sí. El recubrimiento in-line puede conducir por ejemplo a una adherencia mejorada entre una capa metálica o una tinta de imprenta y la lámina y a una mejora del comportamiento antiestático o del comportamiento de procesamiento de la lámina. Si las capas coextruidas exteriores no contienen partículas inorgánicas para la mejora de la característica de deslizamiento y bobinado, entonces en este punto puede aplicarse un recubrimiento que contenga partículas.

A continuación se termofija la lámina.

5 En la subsiguiente termofijación la lámina se mantiene bajo tensión durante un periodo de aproximadamente 0,1 a 10 s a una temperatura de 150 a 250°C y para conseguir el valor de contracción preferido se relaja en dirección transversal alrededor de al menos un 1%, preferiblemente al menos un 3% y con especial preferencia al menos un 4%. Esta relajación se realiza preferiblemente en un intervalo de temperaturas de 150 a 190°C. Preferiblemente < 25% y > 5% de la relajación total se realiza en el transcurso del primer 25% del tiempo de relajación. A continuación la lámina se bobina de modo habitual.

Conforme a la invención el polímero contiene para al menos una capa de la lámina un estabilizador frente a UV de la fórmula (I).

10 En la fabricación de la lámina está garantizado que el regenerado puede volverse a conducir a la extrusión en una concentración de 20 a 60% en peso referida al peso total de la lámina sin que se vean afectadas así negativamente de forma considerable las propiedades físicas y ópticas de la lámina.

15 La lámina conforme a la invención se caracteriza por una muy buena resistencia a UV, un bajo color propio y un contenido de estabilizador frente a UV reducido respecto a Tinuvin 1577 a igual estabilidad frente a UV y una carga olorosa reducida en la fabricación de la lámina. Además, ha resultado que debido a la menor dosificación mediante los nuevos estabilizadores, han podido reducirse las oscilaciones de presión en la producción de láminas en cambios de ida y vuelta entre tipos estabilizados frente a UV y no estabilizados y así aparecieron menos fisuras en la zona de estos cambios.

Para la caracterización de las materias primas y de las láminas se utilizaron los siguientes métodos de medición:

20 **Medición del diámetro de partícula medio d_{50}**

25 La determinación del diámetro de partícula medio d_{50} se lleva a cabo mediante láser en un Horiba LA 500 mediante difracción de láser (otros aparatos de medición son p.ej. Malvern Master Sizer o Sympatec Helos, que utilizan el mismo principio de medición). Las muestras se ponen para ello en una cubeta con agua y esta se coloca entonces en el aparato de medición. La dispersión se explora mediante láser y de la señal por comparación con una curva de calibración se determina la distribución granulométrica. La distribución granulométrica se caracteriza por dos parámetros, el valor medio d_{50} (= medida de posición del valor medio) y la medida de dispersión, el llamado SPAN98 (= medida de la dispersión del diámetro de partícula). El proceso de medición es automático e incluye también la determinación matemática del valor de d_{50} . El valor de d_{50} se determina a este respecto conforme a la definición a partir de la curva de frecuencias acumuladas (relativas) de la distribución granulométrica. El punto de corte del valor 50% de las ordenadas con la curva de frecuencias acumuladas proporciona en el eje de las abscisas el valor de d_{50} deseado.

Tamaño de grano primario de nanopartículas (p.ej. Aerosil® y Nyacol®)

35 La determinación del tamaño medio de las partículas primarias se realiza por tomas de microscopía electrónica de transmisión (MET) del producto que se investiga. Si la muestra esta presente como lámina o granulado de plástico, entonces el examen por MET debe llevarse a cabo en secciones de micrótomos.

Transparencia

La transparencia se mide conforme a la norma ASTM-D 1033-77

Valor de la SV (standard viscosity, viscosidad estándar)

40 La viscosidad estándar SV (DCE) se mide conforme a la norma DIN 53 726 a una concentración de 1% en peso en ácido dicloroacético. A partir de la viscosidad relativa (η_{rel}) se determina el valor de la SV como sigue:

$$SV = (\eta_{rel} - 1) \times 1000$$

La viscosidad intrínseca (IV) se correlaciona como sigue con la viscosidad estándar

$$IV [\eta] = 6,907 \cdot 10^{-4} SV (DCE) + 0,063096 [dl/g]$$

Propiedades mecánicas

45 Las propiedades mecánicas se determinan mediante un ensayo de tracción conforme a la norma DIN EN ISO 572-1 y -3 en tiras de lámina de 100 mm x 15 mm de tamaño. La variación de longitud se mide mediante un sensor de desplazamiento transversal. El módulo de elasticidad se determina a una velocidad de tracción de 10%/min como

incremento entre 0,2 y 0,3 de alargamiento. El valor σ_5 (fuerza a 5% de alargamiento) se mide con una velocidad de tracción de 100%/min.

Contracción

5 La contracción térmica se determina en muestras de lámina cuadradas con una longitud de lado de 10 cm. Las muestras se miden con precisión (longitud de lado L_0), se calientan durante 15 min a 200°C en un armario de secado con recirculación de aire y a continuación se miden con precisión a temperatura ambiente ((longitud de lado L). La contracción resulta de la ecuación

$$\text{Contracción [\%]} = 100 (L_0 - L) / L_0$$

Estabilidad frente a UV

10 La estabilidad frente a UV se determina como se describe en el documento DE-A-697 31 750 (equivalente DE del documento WO 98/06575) en la página 8 y el valor de UTS se indica en % del valor de partida. Para el tiempo de exposición a la intemperie véanse los siguientes ejemplos.

Carga de olor en la producción

15 La carga de olor es una magnitud subjetiva, se pregunta a 10 colaboradores independientemente entre sí tras 30 min de tiempo de producción por la percepción del olor. Cada colaborador ha valorado a este respecto el olor en una escala de 1 a 4 (véase más adelante). Los valores de la escala dados se suman y se dividen por el número de colaboradores y se da como valor medio. Valor de escala:

- 1 Ningún olor adicional apreciable frente a la producción “normal” de láminas de poliéster
- 2 Ligero olor adicional apreciable (no molesto)
- 20 3 Olor claramente apreciable (molesto)
- 4 Olor fuerte adicional (muy molesto/desagradable)

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

25 El Ejemplo 1 del documento DE-A-697 31 750 (equivalente DE del documento WO 98/06575) se reajustó con las siguientes diferencias.

30 A falta de una materia prima con partículas de dióxido de silicio de 6 µm de tamaño se utilizó 1,1% en peso del tipo de dióxido de silicio Silysia 440 (de Fuji Silysia, JP, con d_{50} de aprox. 4,4 µm). La materia prima de poli(tereftalato de etileno) para la capa no sellable (contenido de IPA 0,05% en peso, dietilenglicol 0,7% en peso) contenía 1% en peso de Tinuvin 1577 (Ciba SC, Suiza). El Tinuvin se introdujo a través de una mezcla básica con 10% en peso de Tinuvin 1577 en PET.

La estabilización térmica (fijación) se llevó a cabo como sigue:

Fijación	Temperatura	225 - 150	°C
	Duración	2	s
	Relajación en dirección TD a 200 a 150°C	3	%

El olor se valoró con 2,5.

35 En el cambio a este tipo se observaron ligeras oscilaciones de presión en la boquilla. El valor de resistencia a la tracción (UTS) ascendió tras 100 horas de exposición a la intemperie al 69% del valor inicial.

Ejemplo 1

Como el Ejemplo comparativo 1, pero 0,5% en peso de Tinuvin 479 (Ciba SC, CH).

El olor se valoró con 1,4.

En el cambio a este tipo no se observaron oscilaciones de presión en la boquilla.

El valor de resistencia a la tracción (UTS) ascendió tras 100 horas de exposición a la intemperie al 74% del valor inicial.

5 **Ejemplo 2**

Como el Ejemplo 1, pero 1,0% en peso de Tinuvin 479 (Ciba SC, CH).

En el cambio a este tipo se observaron ligeras oscilaciones de presión en la boquilla.

El olor se valoró con 1,8.

10 El valor de resistencia a la tracción (UTS) ascendió tras 1000 horas de exposición a la intemperie al 89% del valor inicial.

Ejemplo 3

Se produjo una lámina de tres capas de 20 µm de espesor.

15 Las mezclas de polímeros se reunieron en un adaptador y se aplicaron electrostáticamente mediante una boquilla de ranura lineal sobre un cilindro de enfriamiento atemperado a 60°C. A continuación la lamina se estiró longitudinalmente y luego transversalmente en las siguientes condiciones:

Estirado longitudinal	Temperatura de calefacción	75 -115	°C
	Temperatura de estirado	115	°C
	Relación de estirado longitudinal	3,7	
Estirado transversal	Temperatura de calefacción	100	°C
	Temperatura de estirado	110	°C
	Relación de estirado transversal	4,0	
Fijación	Temperatura	237 - 150	°C
	Duración	2	s
	Relajación en TD a 200 - 150°C	7	%

Se fundieron 3 mezclas de polímeros en 3 extrusores de doble husillo a 290°C:

20 1. 70% en peso de poli(tereftalato de etileno) con un valor de SV de 800 con 0,1% en peso de SiO₂ Silysia 340 (Fuji Sylisia, JP) y 30% en peso de una mezcla básica de poli(tereftalato de etileno) con un valor de SV de 700 y un contenido de Tinuvin 479 de 20% en peso → capa A

2. 98% en peso de poli(tereftalato de etileno) con un valor de SV de 800 y 2% en peso de una mezcla básica de poli(tereftalato de etileno) con un valor de SV de 700 y un contenido de Tinuvin 479 de 20% en peso → capa B

25 3. 99% en peso de poli(tereftalato de etileno) con un valor de SV de 800 con 0,1% en peso de SiO₂ Silysia 340 (Fuji Sylisia, JP) y 1% en peso de una mezcla básica de poli(tereftalato de etileno) con un valor de SV de 700 y un contenido de Tinuvin 479 de 20% en peso → capa C

30 Se incorporó Tinuvin 479 en polímero de PET acabado mediante un extrusor de doble husillo. Las partículas de SiO₂ se añadieron ya en la policondensación. El contenido de IPA (= ácido isoftálico) del poliéster se encontraba en 0,1% en peso y el contenido de DEG (dietilenglicol) en 1% en peso.

Las mezclas de polímeros se reunieron en un adaptador y se aplicaron electrostáticamente mediante una boquilla

de ranura lineal sobre un cilindro de enfriamiento atemperado a 60°C. A continuación la lamina se estiró longitudinalmente y luego transversalmente en las siguientes condiciones:

Estirado longitudinal	Temperatura de calefacción	75 -115	°C
	Temperatura de estirado	115	°C
	Relación de estirado longitudinal	3,7	
Estirado transversal	Temperatura de calefacción	100	°C
	Temperatura de estirado	110	°C
	Relación de estirado transversal	4,0	
Fijación	Temperatura	237 - 150	°C
	Duración	2	s
	Relajación en TD a 200 - 150°C	7	%

- 5 La lámina así obtenida tenía un espesor total de 20 µm y la capa de cubierta A era de 5 µm y la capa de cubierta C era de 2 µm de espesor. La transparencia ascendió al 88%, el módulo de elasticidad en dirección MD a 4920 N/mm² y en dirección TD a 5105 N/mm². El valor de F5 se encontraba en dirección MD en 100 N/mm² y en dirección TD en 102 N/mm². La contracción en dirección MD a 200°C se encontraba en el 2,7% y en el 0,1% en dirección TD.
- 10 En el cambio a este tipo no se observaron oscilaciones de presión en la boquilla en el extrusor de la capa base B. Ligeras oscilaciones en el extrusor de la capa A no tuvieron ninguna influencia en la seguridad de marcha de la instalación de las láminas debido a la capa base B estable más gruesa.
- El olor se valoró con 1,8.
- 15 El valor de resistencia a la tracción (UTS) ascendió tras 1000 horas de exposición a la intemperie (incidencia de luz a través de la capa A al 91% del valor inicial y tras 3000 h al 67% del valor inicial.

Ejemplo 4

Como el Ejemplo comparativo 1, pero 0,5% en peso del compuesto de fórmula (II) (CGX UVA 006, Ciba SC, CH).

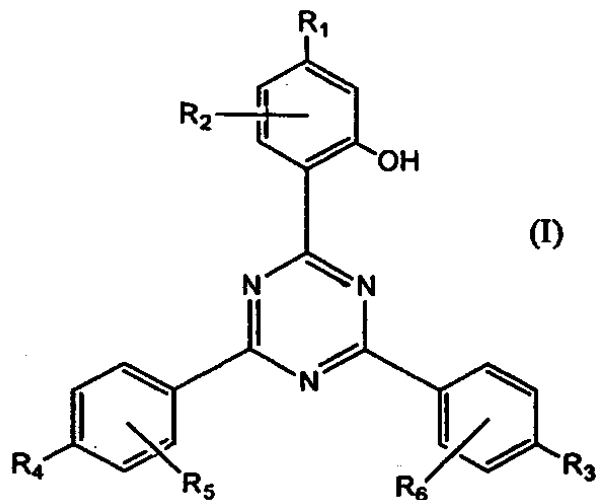
El olor se valoró con 1,8.

En el cambio a este tipo no se observaron oscilaciones de presión en la boquilla.

- 20 El valor de resistencia a la tracción (UTS) ascendió tras 1000 horas de exposición a la intemperie al 70% del valor inicial.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de poliéster mono o multicapa biaxialmente orientada, caracterizada porque contiene al menos un estabilizador frente a UV de la fórmula estructural (I):

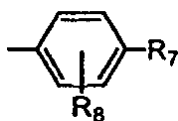


15 en la que

R_1 significa -H, -alquilo C_1-C_{12} , -arilo, -S-alquilo C_1-C_{12} o -O- R_9 o -O-alquileno $C_1-C_5-C(O)O-R_9$, significando R_9 arilo o -alquilo C_1-C_{12} ,

R_3 y R_4

significan



20 y

R_2 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 significan independientemente entre sí -H, -alquilo C_1-C_{12} , -O-alquilo C_1-C_{12} , -arilo o -O-arilo.

pudiendo ser los restos alquilo con más de dos átomos de C y los restos alquileno con más de un átomo de C lineales o ramificados.

2. Lámina de poliéster conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque contiene al menos un estabilizador frente a UV de la fórmula estructural (I) en la que

R^1 es -O- R_9 o -O-CH(CH₃)-C(O)O- R_9 , con

R_9 igual a hexilo, heptilo o octilo y

R_2 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 significan -H.

3. Lámina de poliéster conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque contiene al menos un estabilizador frente a UV de la fórmula estructural (I) en la que

R^1 es -O- R_9 , con

R_9 igual a octilo, en especial 2-etil-hexilo, y

R_2 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 significan -H.

4. Lámina de poliéster conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque contiene al menos un estabilizador frente a UV de la fórmula estructural (I) en la que

R^1 es -O-CH(CH₃)-C(O)O- R_9 , con

R_9 igual a octilo y

R₂, R₅, R₆, R₇ y R₈ significan -H.

5. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque es monocapa.
6. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque es multicapa.
- 5 7. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque contiene uno o varios estabilizadores frente a UV de fórmula (I) en una concentración de 0,1 a 10% en peso (referida a la masa de la capa en la que está contenido el estabilizador frente a UV).
8. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque contiene uno o varios estabilizadores y/o agentes antiadherencia.
- 10 9. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene un aceptor de radicales.
10. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque contiene un agente ignífugo.
11. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizada porque es de más de dos capas y se encuentra más del 25% del estabilizador frente a UV en una o ambas capa(s) exterior(es).
- 15 12. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizada porque es de más de dos capas y en una capa exterior se encuentra más del 25% del estabilizador frente a UV.
13. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 6 a 12, caracterizada porque ninguna capa contiene más de 7% en peso de estabilizador frente a UV (referido a la masa de la capa en la que está contenido el estabilizador frente a UV).
- 20 14. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque a 200°C presenta una contracción en dirección longitudinal y transversal inferior al 10%.
15. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque a 100°C presenta una dilatación menor del 3%.
- 25 16. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque presenta un módulo de elasticidad mayor de 3000 N/mm² en dirección longitudinal y transversal.
17. Lámina de poliéster conforme a una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque presenta un valor F5 (fuerza a 5% de alargamiento) en dirección longitudinal y transversal de 80 N/mm².
- 30 18. Procedimiento para la fabricación de una lámina de poliéster conforme a la reivindicación 1, en el que el polímero o la mezcla de polímeros de la capa o en el caso de las láminas multicapa de las distintas capas se comprimen y licuan en extrusores, entonces se conforman en una boquilla de una o varias capas como películas de masa fundida planas, se comprimen a través de una boquilla de ranura lineal y se extraen sobre un cilindro de enfriamiento y uno o varios cilindros de tiraje, a continuación se estira biaxialmente, se termofija y entonces se bobina, caracterizado porque el polímero contiene para al menos una capa de la lámina un estabilizador frente a UV de fórmula (I).