



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 989**

51 Int. Cl.:  
**B29C 47/10** (2006.01)  
**B29C 47/88** (2006.01)  
**C08K 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08707575 .0**  
96 Fecha de presentación : **06.02.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2114657**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Composición de aditivo de fijación, procedimiento para incorporar un aditivo de fijación en una composición de poliéster así como procedimiento para la producción de poliéster.**

30 Prioridad: **06.02.2007 DE 10 2007 005 918**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.10.2011**

73 Titular/es: **LURGI ZIMMER GmbH**  
**Lurgiallee 5**  
**60295 Frankfurt AM Main, DE**

72 Inventor/es: **Otto, Brigitta;**  
**Kriesche, Gerald y**  
**Seidel, Eckhard**

74 Agente: **Miltenyi Null, Peter**

ES 2 365 989 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

Composición de aditivo de fijación, procedimiento para incorporar un aditivo de fijación en una composición de poliéster así como procedimiento para la producción de poliéster

### Campo de la invención

5 Los poliésteres aromáticos, tales como por ejemplo el politereftalato de etileno (PET), son plásticos ampliamente conocidos, que entre otras cosas pueden utilizarse para la producción de envases, tales como botellas y láminas, sustancias fibrosas, tal como hilo técnico, etc. La importancia económica de estos plásticos requiere un procedimiento lo más económico posible para su producción. Para aumentar la velocidad de producción de láminas de poliéster se utiliza a menudo un procedimiento en el que la masa fundida de poliéster se carga electrostáticamente. A este respecto es necesario que la masa fundida de poliéster presente una resistencia específica lo más reducida posible, para conseguir una calidad de producto elevada. Esto se consigue con frecuencia mediante la adición de sales metálicas a la masa fundida de poliéster.

10 Estas sales metálicas pueden alimentarse por ejemplo al proceso de producción de poliéster, de modo que éstas ya estén contenidas en el poliéster. Sin embargo un material de poliéster de este tipo ya no puede procesarse para dar todo tipo de productos, ya que en particular las aplicaciones de fibra de alta calidad no permiten la presencia de aditivos, tales como este tipo de sales metálicas.

15 Por tanto para la producción de películas y láminas de poliéster, para mantener una gran variabilidad de los materiales de poliéster originales, debe desarrollarse un procedimiento en el que los aditivos necesarios no se añadan a la masa fundida hasta después del procedimiento de producción del poliéster.

20 Este tipo de procedimientos de adición de aditivos a la masa fundida ya se conocen en el estado de la técnica. Así, el documento EP 1213123 A1 describe un procedimiento para la producción de composiciones de poliéster, en el que se dosifica una sal metálica como aditivo de fijación a la masa fundida de poliéster. La sal metálica se añade a este respecto al material de poliéster directamente al principio del procesamiento de fusión, siendo necesario según se indica en esta publicación previa un procesamiento en una extrusora de doble husillo.

25 El documento EP 0826478 A2 da a conocer un procedimiento para la producción de una composición de poliéster. También en este caso pueden añadirse sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos a la masa fundida de poliéster, para ajustar la resistencia eléctrica del material. El documento EP 0707940 A2 da a conocer un aparato de fijación electrostática, que se utiliza para mejorar la adhesión de una banda de polímero a la superficie de un cilindro mediante carga electrostática. El documento US 2005/0288420 da a conocer partículas de carga en un oligómero macrocíclico. El documento US 2006/0003887 se refiere a polímeros a partir de oligómeros macrocíclicos, que contienen compuestos de arcilla como carga.

30 Partiendo del estado de la técnica mencionado anteriormente, el objetivo de la presente invención es indicar un procedimiento mejorado para incorporar un aditivo de fijación en un material de poliéster, de modo que en particular puedan producirse películas y láminas de excelente calidad a una velocidad muy elevada.

### 35 Breve descripción de la presente invención

Este objetivo se soluciona mediante el procedimiento según la reivindicación 1. Formas de realización preferidas se indican en las reivindicaciones 2 a 5, así como en la descripción siguiente. Además la presente invención pone a disposición un procedimiento para la producción de películas y láminas de material de poliéster, tal como se define en la reivindicación 6. Formas de realización preferidas se indican en las reivindicaciones 7 y 8 así como en la descripción siguiente. Finalmente la presente invención pone a disposición además un aditivo según la reivindicación 9. Formas de realización preferidas se indican en la reivindicación 10 así como en la descripción siguiente.

### Descripción detallada de la invención

45 La presente invención pone a disposición un procedimiento para incorporar un aditivo de fijación en un material de poliéster, caracterizado porque el aditivo de fijación se encuentra en una mezcla con un tereftalato de butileno cíclico (CBT). Tanto el CBT como el aditivo de fijación son sustancias sólidas que pueden mezclarse bien entre sí mediante procedimientos convencionales. Esta mezcla puede fundirse en primer lugar, antes de mezclarla con una masa fundida de poliéster. Alternativamente es posible añadir la mezcla directamente a una masa fundida de poliéster, fundiéndose entonces la mezcla en la masa fundida de poliéster.

50 Además la presente invención pone a disposición, tal como se explicó anteriormente, un procedimiento para la producción de una película o de una lámina de poliéster, caracterizado porque en primer lugar se funde material de poliéster, seguido por una dosificación de un aditivo de fijación en forma de una mezcla fundida en un tereftalato de butileno cíclico, tras lo cual la mezcla de material de poliéster y aditivo de fijación así obtenida se alimenta a continuación a una producción de láminas convencional.

Finalmente la presente invención pone a disposición una composición de aditivo de fijación, que comprende un

aditivo de fijación y tereftalato de butileno cíclico.

La presente invención se describe ahora en primer lugar con respecto al aditivo de fijación y la composición de aditivo de fijación. Las formas de realización preferidas a este respecto también son válidas para los procedimientos según la invención, tal como se explica a continuación.

- 5 La expresión fijación (“*pinning*”), tal como se usa en la presente solicitud, describe en el contexto de la presente invención la utilización de sustancias para aumentar la conductividad eléctrica o para reducir la resistencia específica. Compuestos preferidos que muestran un efecto de fijación según la presente invención se indican más adelante. La expresión aditivo de fijación, tal como se usa en la presente solicitud, define sustancias que sirven para aumentar la conductividad eléctrica o para reducir la resistencia específica.
- 10 El aditivo de fijación que se usa según la presente invención es una sal metálica de un ácido carboxílico alifático, comprendiendo el ácido carboxílico alifático desde 2 hasta 30 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos alifáticos que deben utilizarse según la invención (en forma de sales metálicas) comprenden tanto ácidos monocarboxílicos como ácidos dicarboxílicos y ejemplos ilustrativos de éstos son el ácido acético y ácidos de cadena larga, tales como ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido sebáico, etc. Se prefieren en particular los ácidos carboxílicos de cadena corta, en particular el ácido acético.
- 15 Sales metálicas adecuadas son en particular sales de litio, sales de sodio, sales de potasio, sales de manganeso, sales de zinc, sales de calcio, sales de magnesio y sales de aluminio, prefiriéndose en particular las sales de magnesio. Un aditivo de fijación especialmente preferido según la presente invención es el acetato de magnesio, que normalmente se usa en forma de acetato de magnesio tetrahidratado.
- 20 El aditivo de fijación se utiliza según la presente invención en mezcla con un tereftalato de butileno cíclico. Un tereftalato de butileno cíclico según la presente invención es una molécula cíclica o una mezcla de moléculas cíclicas, que comprende unidades alternantes, derivadas de ácido tereftálico y butanodiol. Por tanto, el tereftalato de butileno cíclico, usado según la presente invención, puede entenderse por consiguiente también como oligómero cíclico del tereftalato de butileno, usándose según la invención preferiblemente mezclas de dímeros, trímeros y oligómeros superiores cíclicos con de 4 a 7, preferiblemente de 4 a 5 unidades de tereftalato de butileno. El tereftalato de butileno cíclico, que debe usarse según la presente invención, presenta normalmente un punto de fusión, definido como el punto máximo de la curva DSC de desde 120 hasta 190°C, preferiblemente de 125 a 150°C, en particular de 135 a 150°C. Un politereftalato de butileno cíclico de este tipo puede obtenerse con la marca CBT® de la empresa Cyclics Corporation.
- 25 El aditivo de fijación se usa según la presente invención con el tereftalato de butileno cíclico en una razón (razón en peso) de 100:10-100:0,1 (tereftalato de butileno cíclico/aditivo de fijación), preferiblemente la razón de la mezcla asciende a 100:5-100:0,5, en particular 100:1, en particular con respecto al uso de acetato de magnesio tetrahidratado como aditivo de fijación. Sin embargo, con respecto al uso definitivo para la producción de materiales de poliéster para la producción de láminas es determinante la adición como aditivo deseada del material de poliéster, para permitir así un control de procedimiento adecuado para la producción de láminas.
- 30 La composición de aditivo de fijación puede comprender además un aditivo antibloqueo, en este contexto se prefiere el SiO<sub>2</sub>. Pueden añadirse aditivos de este tipo a la composición de aditivo de fijación en una cantidad tal que se obtenga como resultado una razón (razón en peso) de CBT/aditivo antibloqueo de desde 2:1 hasta 10:1, se prefiere una razón de desde 3:1 hasta 7:1. Normalmente un aditivo antibloqueo se utiliza de tal modo que en la composición de poliéster se obtenga como resultado un contenido en aditivo antibloqueo, preferiblemente SiO<sub>2</sub>, de desde 100 hasta 5000 ppm, preferiblemente de 150 a 4000 ppm.
- 35 Aditivos antibloqueo adecuados adicionales son el caolín (silicato de aluminio) y el carbonato de calcio, así como otras sustancias, preferiblemente inorgánicas, tales como talco, wollastonita, etc.
- 40 Este tipo de aditivos antibloqueo influyen de manera esencial en la rugosidad superficial de las películas durante su producción e influyen por tanto en la manipulabilidad. Un aumento de la rugosidad superficial facilita en particular el desenrollado de una película producida o de una lámina producida desde una bobina correspondiente, es decir la película, la lámina no presenta adherencia.
- 45 Esta composición de aditivo de fijación puede fundirse de manera adecuada en primer lugar con respecto a una dosificación a una masa fundida de poliéster, de manera ventajosa la fusión tiene lugar en una extrusora anular, ya que así puede conseguirse una homogeneización muy rápida. La composición de aditivo de fijación fundida puede dosificarse entonces al material de poliéster de manera habitual para el experto en la técnica, de modo que se obtiene una composición de poliéster con aditivo de fijación. Alternativamente también puede añadirse, tal como ya se explicó anteriormente, la mezcla sólida en estado no fundido a la masa fundida de poliéster, de modo que la fusión de la mezcla de CBT y aditivo de fijación no tiene lugar hasta que se encuentra en la masa fundida de poliéster. Esta composición de poliéster es entonces adecuada para la producción de películas de poliéster y láminas de poliéster, pudiendo obtenerse mediante la incorporación del aditivo de fijación según la invención películas de poliéster y láminas de poliéster con características de calidad excelentes.
- 50
- 55

Preferiblemente, también el material de poliéster puede fundirse en una extrusora anular, ya que así puede garantizarse una fusión rápida y un buen mezclado con el aditivo de fijación. La zona de dosificación, es decir el punto de alimentación de la composición de aditivo de fijación, presenta preferiblemente una temperatura superior a 230°C, de manera especialmente preferible superior a 250°C, tal como por ejemplo 260°C.

5 La expresión "poliéster", "material de poliéster", "composición de poliéster", etc., usada en la presente solicitud, designa según la presente invención cualquier tipo de poliéster, en particular poliésteres aromáticos y en este caso en particular poliésteres derivados de ácido tereftálico y etilenglicol, es decir politereftalato de etileno. Otros poliésteres adecuados según la invención son politereftalato de trimetileno, politereftalato de butileno y polinaftalato de etileno, prefiriéndose según la invención politereftalato de etileno y politereftalato de trimetileno. Además también  
10 pueden usarse copolímeros, es decir en particular copolímeros que pueden obtenerse mediante la utilización de 2 o más ácidos dicarboxílicos y/o 2 o más componentes de diol. Además pueden usarse copolímeros que comprenden ácidos dicarboxílicos adicionales, tales como ácidos hidroxidicarboxílicos, así como agentes de ramificación, tales como ácidos con 3 o más grupos funcionales y/o alcoholes con 3 o más grupos hidroxilo.

15 El material de poliéster presenta en general una viscosidad límite en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,3, preferiblemente de 0,56 a 0,70 dl/g, medida en fenol/diclorobenceno (6:4) a 25°C (125 mg de poliéster en 25 ml de disolución). Este tipo de materiales de poliéster son muy adecuados para la producción de películas y láminas.

Las composiciones de poliéster obtenidas según la presente invención pueden procesarse en instalaciones conocidas a escala industrial y de manera rentable para dar láminas, pudiendo producirse entre otras cosas también altas calidades de hilo técnico.

20 Además las películas y láminas pueden producirse a gran escala con una tasa de defectos especialmente reducida, medida a la velocidad de producción alta.

Mediante la adición de la composición de aditivo de fijación según la invención puede aumentarse la conductividad eléctrica de los poliésteres, en particular de los poliésteres aromáticos tales como el PET, de manera segura hasta un intervalo que permite trabajar a velocidades de producción muy altas en una producción simultánea segura y reproducible de láminas finas. En la producción de películas de PET, por ejemplo, puede aumentarse  
25 considerablemente sin problemas la velocidad del primer cilindro (rodillo de fundición/*chill roll*) mediante la utilización de la composición de aditivo de fijación según la invención, en comparación con el procesamiento de PET sin adición de la composición de aditivo de fijación según la invención, por ejemplo hasta valores de hasta 120 m/min., sin que surjan problemas. Además, con velocidades altas de este tipo pueden generarse también de manera segura  
30 películas más finas, por ejemplo en el intervalo de hasta 12 µm de espesor. La composición de aditivo de fijación según la invención permite en particular el ajuste seguro de la conductividad eléctrica deseada o de la resistencia a valores por ejemplo inferiores a  $5 \times 10^7$  ohmios x cm para PET. Este tipo de valores pueden conseguirse de manera segura mediante la utilización de la composición de aditivo de fijación según la invención.

35 Además las láminas obtenidas según la invención muestran una carga electrostática reducida, que es ventajosa o necesaria para muchos fines de aplicación.

Las láminas obtenidas según la invención se caracterizan por una turbidez reducida. Además las composiciones de poliéster obtenidas según la invención pueden procesarse sin una tasa de defectos elevada para dar láminas especialmente finas.

40 Por lo demás las láminas obtenidas según la invención muestran un porcentaje reducido de impurezas y pueden reciclarse se manera sencilla.

Además las composiciones de poliéster obtenidas según la invención y las láminas que pueden obtenerse a partir de las mismas no presentan ningún porcentaje de sustancias peligrosas para la salud.

45 La composición de poliéster obtenida según la invención puede contener cantidades habituales, preferiblemente del 0 al 5% en peso, preferiblemente del 0 al 1% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la mezcla, de aditivos adicionales añadidos, tales como catalizadores, estabilizadores, agentes antiestáticos, antioxidantes, agentes ignífugantes, colorantes, modificadores de la absorción de colorante, fotoestabilizadores, fosfitos orgánicos, blanqueadores ópticos, cargas y agentes mateantes, en particular óxidos de silicio, óxidos de aluminio y alúminas.

50 La producción de la composición de poliéster puede tener lugar mediante cualquier procedimiento conocido. La producción del poliéster puede tener lugar de manera continua o discontinua mediante la reacción de un diol con un diéster, tal como por ejemplo tereftalato de dimetilo, o con ácido tereftálico. A este respecto se utiliza preferiblemente un ácido, por ejemplo ácido tereftálico. En primer lugar se genera a este respecto el diéster del ácido dicarboxílico, que a temperaturas crecientes con reducción de la presión se policondensa en una o varias etapas, liberándose diol y agua.

55 En general, para esta reacción se utilizan catalizadores, tal como por ejemplo compuestos de Ti, Mn, Mg, Ca, Li, Co, y/o Zn para la transesterificación; por ejemplo compuestos de Sb, Ti, Ge y/o Sn para la esterificación y por ejemplo compuestos de Sb, Ti, Pb, Ge, Zn y/o Sn o zeolitas para la policondensación. A este respecto los catalizadores se

utilizan en cantidades habituales, por ejemplo de hasta 500 ppm, con respecto al poliéster.

Detalles adicionales para la producción de la composición de poliéster se exponen entre otros en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering tomo 12, 2ª edición, páginas 195-210, en el documento EP 0 921 145, en el documento US 4.113.704 y en el documento DE-OS 198 41 375.

- 5 La proporción, referida al metal, de metales alcalinos y/o alcalinotérreos en la composición de poliéster, con respecto al peso de la composición, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 100 ppm, de manera especialmente preferible de 5 a 20 ppm.

- 10 La proporción atómica de fósforo de la composición de poliéster, con respecto al peso de la composición, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 5 hasta 500 ppm, de manera especialmente preferible de 10 a 250 ppm.

La composición de poliéster obtenida según la invención presenta preferiblemente un grado de turbidez en "unidades de turbidez nefelométricas" (NTU) inferior o igual a 12, en particular inferior o igual a 8.

- 15 Además una composición de poliéster obtenida según la invención presenta una resistencia específica reducida. Esta resistencia asciende preferiblemente como máximo a  $10^8$  ohmios x cm, en particular como máximo a  $5 \times 10^7$  ohmios x cm, habiéndose determinado la resistencia específica a través de la medición de la conductividad de la masa fundida en una célula de acero inoxidable con un aparato de medición conectado.

Las composiciones de poliéster obtenidas según la invención presentan preferiblemente una proporción reducida de impurezas, en particular de acetaldehído. La proporción de acetaldehído asciende preferiblemente como máximo a 100 ppm, de manera especialmente preferible como máximo a 60 ppm, con respecto al peso de la composición.

- 20 La composición de poliéster puede procesarse para dar productos granulados. Por lo demás la masa fundida de poliéster obtenida a partir del procedimiento de producción puede procesarse directamente para dar, por ejemplo, láminas.

- 25 También se conoce la producción de películas o láminas a partir de la composición de poliéster, remitiéndose en este contexto, entre otras, a la publicación Encyclopedia of Polymer Science and Engineering tomo 12, 2ª edición, páginas 195-210 y al documento US 2.823.421.

- 30 Para la producción de películas o láminas a partir de las composiciones de poliéster se utilizan preferiblemente procedimientos en los que el poliéster se carga electrostáticamente, para aumentar la adherencia del poliéster sobre el cilindro de enfriamiento. Procedimientos de este tipo se conocen desde hace tiempo. Variantes preferidas se describen entre otros en el documento EP-0 707 940 así como en la publicación expuesta anteriormente "Improved Electrostatic Pinning Using a Biased, Conductive Shield", Journal of Electrostatics 40&41 (1997) 735-740.

- 35 Habitualmente se extruye la composición de poliéster en estado fundido a través de una boquilla sobre un cilindro, que en general puede presentar una temperatura en el intervalo de desde 60°C hasta 80°C. A menudo se genera a este respecto una película de poliéster amorfo. En caso de que se procese una masa fundida que comprende politereftalato de etileno, la temperatura de la masa fundida de poliéster se encuentra en general en el intervalo de desde 270 hasta 310°C.

El grado de cristalinidad de la película inmediatamente tras abandonar el primer cilindro, es decir antes del estiramiento de la lámina, es en general inferior al 5%, preferiblemente inferior o igual al 1% y especialmente inferior o igual al 0,5%.

- 40 El espesor de la película que se obtiene mediante la transferencia de la masa fundida de poliéster a un cilindro puede encontrarse en un intervalo amplio, dependiendo este valor de la aplicación prevista de la lámina así como de los factores de estirado en dirección longitudinal y transversal. En general el espesor de la película se encuentra en el intervalo de desde 3 hasta 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 6 a 300  $\mu\text{m}$ .

La velocidad del cilindro al que se transfiere la masa fundida de poliéster puede encontrarse habitualmente en el intervalo de desde 80 hasta 140 m/min., preferiblemente de 90 a 120 m/min.

- 45 A continuación la película obtenida puede estirarse en dirección longitudinal, es decir, en la dirección de avance de la máquina. En general la película se estira longitudinalmente a una temperatura de desde 75 hasta 100°C, preferiblemente de 85 a 90°C.

El factor con el que se estira la película se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 6, de manera especialmente preferible de 3 a 5, en función de un estiramiento único o múltiple.

- 50 Preferiblemente, la película, que se obtuvo mediante la transferencia de la masa fundida de poliéster a un cilindro, puede estirarse longitudinalmente con una velocidad en el intervalo de desde 200 hasta 600 m/min., de manera especialmente preferible de 270 m/min. a 400 m/min.

Tras esta etapa la película presenta preferiblemente un grado de cristalinidad en el intervalo de desde el 10 hasta el 25%, en particular del 15 al 20%.

La película así obtenida puede servir por ejemplo para la producción de bandas para envases.

5 Por lo demás la película obtenida tras el estiramiento longitudinal puede estirarse transversalmente en una etapa adicional, es decir en perpendicular a la dirección de avance de la máquina.

Preferiblemente, el factor con el que se estira transversalmente la película transversal se encuentra en el intervalo de desde 2 hasta 5, de manera especialmente preferible de 3 a 4. En general la película se estira transversalmente a una temperatura de desde 90 hasta 120°C, preferiblemente de 100 a 120°C.

10 Tras el estiramiento en dirección transversal la película presenta preferiblemente una cristalinidad en el intervalo de desde el 20 hasta el 45%, en particular del 30 al 40%.

La película así obtenida puede utilizarse, entre otras cosas, como material de envase, en particular como lámina de contracción.

15 Por lo demás la película también puede someterse a una etapa de estabilización térmica, de modo que la lámina, al calentarse hasta temperaturas de 150°C o de 190°C, sólo muestre una contracción reducida. Para ello, la película estirada transversalmente se calienta durante algunos segundos hasta temperaturas en el intervalo de desde 180°C hasta 220°C. Con ello aumenta la cristalinidad hasta aproximadamente el 50%.

20 Las películas que pueden obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención pueden utilizarse en todos los campos en los que se utilizan también las láminas convencionales. Así, a partir de las láminas, pueden producirse películas para envases, por ejemplo en el campo de la alimentación y en el sector de la medicina, y películas para fotografía y para la protección de datos, por ejemplo microfilms, bandas magnéticas, láminas para aplicaciones de impresión, por ejemplo láminas de estampado en caliente.

25 El espesor de las películas que pueden obtenerse mediante el presente procedimiento se encuentra en general en el intervalo de desde 1 µm hasta 350 µm, dependiendo este valor de la aplicación. Así, el espesor de las láminas para la producción de envases asciende por ejemplo a de 6 a 250 µm, para películas a de 50 µm a 175 µm, para películas técnicas y microfilms a de 100 a 200 µm, para el aislamiento de motores y generadores a de 250 a 350 µm, mientras que el espesor de las láminas para la producción de condensadores se encuentra en el intervalo de desde 1 hasta 5 µm.

30 Las películas o láminas obtenidas según la invención presentan preferiblemente una tasa de defectos reducida con un espesor de lámina reducido. Las láminas preferidas presentan como máximo 1100, en particular como máximo 900 y de manera especialmente preferible como máximo 600 defectos superiores a 50 µm por m<sup>2</sup>, consiguiéndose estos valores también en el caso de láminas finas, que preferiblemente presentan un espesor de como máximo 250 µm, de manera especialmente preferible como máximo 30 µm.

La invención se ilustra a continuación mediante ejemplos y ejemplos comparativos, sin que con ello se produzca una limitación.

### 35 **Producción de aditivos**

#### 1.1. Producción de mezclas en polvo de acetato de Mg tetrahidratado-PET

Se somete a criomolienda el PET tras enfriamiento con nitrógeno líquido y se homogeneiza con el acetato de Mg tetrahidratado en una razón de 100:1 en una mezcladora adecuada, por ejemplo una mezcladora de tambor.

#### 1.2. Producción de mezclas de acetato de Mg tetrahidratado-CBT

40 Se homogeneizan gránulos de CBT habituales en el mercado de la empresa Cyclics con acetato de Mg tetrahidratado en una razón de 100:1 en una mezcladora, por ejemplo una mezcladora de tambor.

### **Análisis**

Se analizaron las propiedades de las composiciones de poliéster obtenidas según el procedimiento siguiente, exponiéndose los datos obtenidos así como la duración de la policondensación en la tabla 1.

45 Se midió la viscosidad intrínseca (V.I.) a 25°C en una disolución de 500 mg de poliéster en 100 ml de una mezcla de fenol y 1,2-diclorobenceno (3:2 partes en peso).

Se determinó la concentración de grupos terminales COOH por medio de valoración fotométrica con 0,05 n de solución de potasa cáustica etanólica frente a azul de bromotimol de una disolución de un poliéster en una mezcla de o-cresol y cloroformo (70:30 partes en peso).

50 La medición de los valores tricromáticos L y b tuvo lugar según HUNTER, siendo

$$L = 10 \cdot \sqrt{Y} \quad y$$

$$b = \frac{7,0}{\sqrt{Y}} \cdot (Y - 0,8467 \cdot Z).$$

5 Se cristalizaron las obleas de poliéster en primer lugar en un armario secador a  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  durante una hora. Después se determinaron los valores tricromáticos midiendo en un aparato de medición tricromática el tono de la muestra de poliéster con tres células fotoeléctricas, a las que estaba conectado previamente en cada caso un filtro rojo, verde y azul, (valores X, Y y Z). La evaluación tuvo lugar según la fórmula de Hunter.

10 La medición del grado de turbidez en "unidades de turbidez nefelométricas" (NTU) tuvo lugar en una disolución al 10% en peso de poliéster en fenol/1,2-diclorobenceno (3:2 partes en peso) con un nefelómetro de la empresa Hach (tipo XR, según la patente estadounidense 4 198 161) en una cubeta con un diámetro de 22,2 mm en analogía con la norma DIN 38404, parte 2, habitual para el agua. Se mide la intensidad de la luz dispersa en comparación con una disolución patrón de formacina restando el valor del disolvente (aproximadamente 0,3 NTU).

Se realizó la prueba de filtrado de la siguiente manera:

15 Mediante una extrusora de laboratorio con control de velocidad de husillo en función de la presión se hacen pasar 2-3 kg de material de poliéster secado previamente a temperaturas de  $290^\circ\text{C}$  a través de un filtro con una abertura de malla nominal de  $15 \mu\text{m}$  y se evalúa el aumento de presión en el filtro a lo largo de un tiempo de 60 min.

Se calcula el valor de filtrado Fw mediante la siguiente fórmula:

$$Fw = A \times (P_e - P_b) / M \quad [\text{bar} \times \text{cm}^2 / \text{kg}]$$

Pe – Presión al final de la prueba en bar

Pb – Presión al inicio de la prueba en bar

20 M – Cantidad de polímero que se hace pasar en kg

A – Superficie de filtro en  $\text{cm}^2$

Determinación de los defectos ópticos en la lámina:

25 Se funde el polímero en una extrusora de laboratorio. A través de una boquilla plana se genera una película gruesa, que con ayuda de un cilindro de enfriamiento templado se conforma para dar una lámina. Ésta se hace pasar por un sistema de inspección óptico en el que se determinan los defectos de la lámina por medio de un sensor de líneas de alta velocidad digital especial con unidad de procesamiento de imágenes (empresa Optical Control Systems GmbH, OCS). Para evaluar los defectos medidos se asocian los impulsos a determinadas clases de tamaños y de formas. Se produce la indicación del número medio de defectos visibles  $> 50 \mu\text{m}/\text{m}^2$ .

30 Se determina la resistencia eléctrica específica del poliéster con una célula de acero inoxidable con electrodos desarrollada especialmente para ello y un dispositivo de medición conectado, con una pantalla de valores de medición digital. Para ello se calienta la muestra de polímero en pasos de 10 K/min. hasta  $270^\circ\text{C}$  y tras un tiempo de equilibrio de 10 min. se calienta en pasos de 10 K/min. hasta  $300^\circ\text{C}$ , se mide la conductividad en  $\mu\text{S}/\text{min}$ . y se convierte con la constante de célula individual en la resistencia eléctrica específica en  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ .

35 Se determinó el contenido en acetaldehído mediante el calentamiento de una muestra de poliéster en un recipiente cerrado, determinándose mediante cromatografía de gases la cantidad de acetaldehído en el volumen de gas del recipiente mediante cromatografía de espacio de cabeza, sistema de inyección HS40, Perkin Elmer, gas portador nitrógeno, columna 1,5 m de acero inoxidable, relleno Poropack Q, 80-100 mesh, cantidad de la muestra 2 g, temperatura de calentamiento  $150^\circ\text{C}$ , duración del calentamiento 90 min.

#### Ejemplo 1 (no según la invención)

40 Se molió PET con una viscosidad intrínseca (VI) de 0,635 dl/g bajo nitrógeno líquido y se mezcló con acetato de Mg tetrahidratado habitual en el mercado (Merck) en una razón en masa de 100:1 en un aparato de agitación de laboratorio comercial (planteamiento de adición 1.1). Entonces se alimentó la mezcla de polvo de PET-sal de Mg a una extrusora anular (tipo RE 3 de la empresa Extricom) para dar una masa fundida de PET con una VI de 0,63 dl/g a través de un módulo de dosificación lateral, presentando la zona de dosificación de la extrusora una temperatura de  $270^\circ\text{C}$ . La extrusora anular estaba compuesta por 12 ejes (diámetro/longitud según las especificaciones) con 3 zonas de desgasificación con una granulación a continuación para generar un producto granulado de PET.

La concentración de Mg en el PET ascendía a 8 ppm.

El procesamiento en los ejemplos adicionales descritos 2-5 tuvo lugar de manera análoga al ejemplo 1.

**Ejemplo 2 (según la invención)**

Se realizó el ejemplo 2 según el ejemplo 1, sólo que en lugar del planteamiento de adición 1.1 se usó el planteamiento de adición 1.2 (polvo de CBT-sal de Mg). El CBT puede pulverizarse sin problemas en un molino de bolas habitual en el mercado y homogeneizarse con producto granulado de PET molido.

5 **Ejemplo 3 (no según la invención)**

Se realizó el ejemplo 3 según el ejemplo 1, sólo que a la mezcla se le añadió adicionalmente sílice (SYLYSIA® 350 de la empresa Sylysiamont). La cantidad de SiO<sub>2</sub> en el PET ascendía a 1.500 ppm.

**Ejemplo 4 (según la invención)**

10 Se realizó el ejemplo 4 según el ejemplo 2, sólo que a la mezcla se le añadió adicionalmente sílice (SYLYSIA® 350 de la empresa Sylysiamont). La cantidad de SiO<sub>2</sub> en el PET ascendía a 1500 ppm.

**Ejemplo 5 (no según la invención)**

Se realizó el ejemplo 5 según el ejemplo 4 sólo que en lugar del polvo de sílice se usó una suspensión de sílice acuosa al 15%.

**Ejemplos 6 a 8**

15 Se realizaron los ejemplos 6, 7 y 8 según los ejemplos 1, 4 y 5 con una extrusora de doble husillo de la empresa Bersdorf configurada según el documento EP 1 213 123.

Los datos obtenidos se exponen en la tabla 2.

Como material de partida se utilizó PET brillante de la empresa Yizheng con los siguientes datos:

VI: 0,630 dl/g

20 COOH: 13 mmol/kg

Valor tricromático L (oblea, cristalizada): 82

Valor tricromático b (oblea, cristalizada): -0,2

Turbidez: 3,5

Acetaldehído: 36 ppm

25 Resistencia eléctrica específica:  $5,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$

Defectos > 50 µm: 820

Valor de filtración: 2 bar · cm<sup>2</sup>/kg

En las tablas siguientes se usan las abreviaturas RE para extrusora anular y DS para extrusora de doble husillo.

30 Tabla 1

	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo 4</b>	<b>Ejemplo 5</b>
<b>Aditivos según la invención</b>	No	sí	no	sí	no
Mg de acetato de Mg	+	+	+	+	+
Producto de criomolienda de PET	+	-	+	-	-
CBT	-	+	-	+	+
SiO <sub>2</sub>	-	-	+	+	+
Extrusora	RE	RE	RE	RE	RE

\*) adición de SiO<sub>2</sub> como suspensión acuosa al 15%



<b>Análisis</b>	<b>Unidad</b>					
AA	ppm	53	51	65	63	93
Viscosidad	dl/g	0,615	0,630	0,601	0,627	0,58
Grupos terminales COOH	mmol/kg	13	14	20	16	26
L obleas crist.	-	80,6	81,6	82,7	79,7	79,8
b obleas crist.	-	-0,5	0,1	-0,2	0,3	0,3
Turbidez	NTU	3,5	3,2	11,2	6,9	28,9
Prueba de filtrado	bar·cm <sup>2</sup> /kg	3,4	2,1	290	13,7	456
Defectos > 50 µm	1/m <sup>2</sup>	990	910	1565	1090	1350
Resistencia eléctrica específica	10 <sup>7</sup> Ω·cm	7	6	8	6,5	16,9
Mg	ppm	8	10	8	9	9
SiO <sub>2</sub>	ppm	-	-	1500	1500	1500

Tabla 2

	<b>Ejemplo 6</b>	<b>Ejemplo 7</b>	<b>Ejemplo 8</b>
<b>Aditivos según la invención</b>	no	no	no
Mg de acetato de Mg	+	+	+
Producto de criomolienda de PET	+	-	-
CBT	-	+	+
SiO <sub>2</sub>	-	+	+
Extrusora	DS	DS	DS

\*) adición de SiO<sub>2</sub> como suspensión acuosa al 15%

<b>Análisis</b>	<b>Unidad</b>			
AA	ppm	66	73	110
Viscosidad	dl/g	0,610	0,609	0,56
Grupos terminales COOH	mmol/kg	19	23	27
L obleas crist.	-	80,0	80,1	80,6
b obleas crist.	-	2,5	2,9	2,4
Turbidez	NTU	4,5	10	29
Prueba de filtrado	bar·cm <sup>2</sup> /kg	30	110	532
Defectos > 50 µm	1/m <sup>2</sup>	1005	1190	1440
Resistencia eléctrica específica	10 <sup>7</sup> Ω·cm	9	11	14
Mg	ppm	8	8	10
SiO <sub>2</sub>	ppm	-	1500	1500

5 Los datos obtenidos muestran que las composiciones de poliéster obtenidas según la invención presentan una resistencia eléctrica específica baja así como una turbidez reducida. Además se obtienen ventajas con respecto a la

prueba de filtrado.

5 Se procesaron los poliésteres así producidos en una instalación para películas con extrusora principal de doble husillo BT-55-33d, filtro BEMATEC 100  $\mu\text{m}$ , boquilla de PET EDI, fijación de alambre (0,12 mm) con dispositivo de arrollamiento auxiliar, para dar una película. Se aumentaron las velocidades de extracción desde 40, de diez en diez, hasta 110 m/min.

Se sometieron a prueba los materiales de los ejemplos 2-5 con respecto al material del ejemplo 1. A este respecto, para el poliéster añadido como aditivo según la invención, fue posible un aumento de la velocidad de extracción del 25-30%.

10 Con la adición de CBT se midió simultáneamente un comportamiento de fluidez mejorado de la masa fundida de PET en los ejemplos 2 y 4 con respecto a los ejemplos 1 y 3 a través de la disminución de presión en la extrusora anular, que está provocado por un efecto deslizante mejorado y se encuentra como máximo al 15%.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la dosificación de aditivo de fijación a un material de poliéster, que comprende la etapa de fundir el material de poliéster y mezclar esta masa fundida con una composición de aditivo de fijación, que comprende al menos un aditivo de fijación y tereftalato de butileno cíclico, en la que el aditivo de fijación es una sal metálica de un ácido carboxílico alifático con de 2 a 30 átomos de carbono.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición de aditivo de fijación se funde antes de mezclarla con la masa fundida de poliéster en una extrusora anular.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el aditivo de fijación es acetato de magnesio.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de poliéster es un politereftalato de etileno.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la composición de aditivo de fijación comprende además SiO<sub>2</sub>.
- 15 6. Procedimiento para la producción de una lámina de poliéster o de una película de poliéster, que comprende la etapa de producir una masa fundida de poliéster con un aditivo de fijación según una de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo además la etapa de producir una película de poliéster o una lámina de poliéster a partir de la composición de poliéster.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la película de poliéster o la lámina de poliéster presenta un espesor en el intervalo de desde 1 hasta 350 µm.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado porque el procedimiento comprende además una etapa de estirar la película de poliéster obtenida.
9. Composición de aditivo de fijación, que comprende al menos un aditivo de fijación y tereftalato de butileno cíclico, en la que el aditivo de fijación es una sal metálica de un ácido carboxílico alifático con de 2 a 30 átomos de carbono.
10. Composición de aditivo de fijación según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo de fijación es acetato de magnesio.