

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 600**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09013791 .0**

96 Fecha de presentación: **03.11.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2184311**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2010**

54 Título: **Película de poliéster resistente a la hidrólisis orientada biaxialmente que contiene derivados de ácidos grasos epoxidados y un alargador de cadena así como un procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:
11.11.2008 DE 102008056692

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2012

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

72 Inventor/es:
**Kliesch, Holger;
Kuhmann, Bodo;
Hackl, Thomas;
Klein, Dagmar;
Fischer, Ingo y
Bursch, Annegrete**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 378 600 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película de poliéster resistente a la hidrólisis orientada biaxialmente que contiene derivados de ácidos grasos epoxidados y un alargador de cadena así como un procedimiento para su preparación y su uso

5 La invención se refiere a una película resistente a la hidrólisis extendida biaxialmente de un poliéster, cuyo espesor se encuentra preferentemente en el intervalo de 11 μm a 500 μm . La película contiene al menos un agente protector frente a la hidrólisis y un alargador de cadena y se caracteriza por su baja velocidad de hidrólisis. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de la película así como a su uso.

10 Las películas de poliéster en el intervalo de grosor indicado se conocen suficientemente. Sin embargo es desventajoso en tales películas de poliéster su tendencia a la hidrólisis, especialmente a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del respectivo poliéster. Por tendencia a la hidrólisis se entiende, a este respecto, la propiedad del poliéster de descomponerse hidrolíticamente en condiciones húmedas, que puede detectarse por ejemplo en una reducción del valor IV o SV. Esto es, especialmente en caso de aplicaciones con carga de temperatura elevada tal como en condensadores de películas, revestimientos de cables, cables de cinta plana, películas protectoras de motores, sin embargo también en aplicaciones duraderas tales como en acristalamientos y aplicaciones exteriores y especialmente en laminado posterior de módulos solares, un factor limitativo para la aplicación de películas de poliéster.

15 La tendencia a la hidrólisis es especialmente marcada en caso de poliésteres alifáticos, sin embargo también en caso de poliésteres aromáticos tales como poli(tereftalato de butileno) (PBT) y poli(tereftalato de etileno) (PET). Cuando la tendencia a la hidrólisis de PET pasa a ser grande para su uso, debe recurrirse al poli(naftalato de etileno) (PEN) más estable frente a la hidrólisis o incluso a otros polímeros tales como por ejemplo poliéterimidias o poliimidias. Sin embargo éstos son claramente más caros que PET y por lo tanto con frecuencia no son ninguna solución por motivos económicos.

20 Por lo tanto se propuso ya mejorar la estabilidad frente a la hidrólisis de películas de poliéster mediante la incorporación de estabilizadores de hidrólisis.

25 Se conocen materias primas de poliéster más resistentes frente a la hidrólisis, que se obtienen mediante el uso de carbodiimidias, así como fibras y películas preparadas a partir de las mismas (documentos US-A-5.885.709, EP-A-0 838 500, CH-A-621 135). Sin embargo las películas que se preparan a partir de tales materias primas tienden, tanto en la preparación como en el uso posterior, a desprender gases de isocianatos y otros productos secundarios y de degradación que irritan la mucosa o son perjudiciales para la salud. Esto es en caso de estructuras planas tales como películas con gran superficie un problema ampliamente más grande que por ejemplo en caso de piezas de moldeo por inyección.

30 Los estabilizadores de hidrólisis a base de grupos epóxido terminales pueden conducir igualmente a una estabilización frente a la hidrólisis y se describen por ejemplo en el documento EP-A-0 292 251 o US-A-3.657.191. Con frecuencia, la incorporación de tales compuestos en la matriz de poliéster es insuficiente, lo que en caso de películas de poliéster estiradas conduce a interrupciones en el procedimiento de producción. Como consecuencia de la mala incorporación reacciona además sólo una parte de las funciones epóxido con el poliéster, el resto reacciona consigo mismo y conduce a una gelificación del material usado. La reactividad de tales funciones epóxido con poliésteres y consigo mismo es muy alta en la extrusión, de modo que la estabilización frente a la hidrólisis en este caso se basa esencialmente en un aumento del peso molecular inicial (es decir las películas tienen desde un principio un valor de IV o SV mayor y por tanto necesitan algo de más tiempo para descomponer éstas hidrolíticamente que películas iguales con un valor de IV/SV inicial más bajo), con un efecto secundario a través de una reducción de los grupos carboxilo terminales. Una estabilización auténtica a través de un estabilizador aún activo en el producto final, que ofrece una protección frente a la hidrólisis en el tiempo de vida del producto final además de manera activa, no puede alcanzarse más bien de esta manera. Por tanto, a este respecto se trata más bien de un alargamiento de la cadena y no de una auténtica protección frente a la hidrólisis.

45 Además, los estabilizadores frente a la hidrólisis conocidos tales como carbodiimidias y otras sustancias, tales como las descritas en el documento EP-A-0 292 251, tienen el inconveniente de que debido a su acción que alarga la cadena conducen parcialmente a aumentos grandes y abruptos del peso molecular (aumento de la viscosidad) en el polímero durante la extrusión y así hacen que el procedimiento de extrusión sea inestable y difícilmente controlable.

50 Además, las películas de poliéster con aceites vegetales epoxidados como estabilizador se describen en los documentos EP-A-1 634 914 y EP-A- 1 842 871. En este caso no se producen los productos de degradación tóxicos típicos para las carbodiimidias, la incorporación en la matriz de poliéster es buena en caso de la selección adecuada de los aceites, y se llega a una buena estabilización frente a la hidrólisis de las películas. Como inconvenientes se producen sin embargo, en caso de la aplicación en la producción, oscilaciones de la viscosidad, especialmente hacia viscosidades más bajas. Esta reducción de la viscosidad se hace notable especialmente en caso de la extrusión en la masa fundida y conduce a presiones variables. Éstas conducen a oscilaciones del espesor de la película previa extruida y como consecuencia a interrupciones en la producción.

Un aumento de la viscosidad, especialmente durante la extrusión, podría alcanzarse mediante el uso de alargadores de cadena.

5 Los alargadores de cadena de poliésteres son igualmente conocidos y se describen por ejemplo en el documento EP-A-1 054 031. Este documento describe el uso de anhídridos, especialmente anhídrido del ácido piromelítico como componente eficaz de la fórmula según la invención.

Alargadores de cadena de PET, que se basan en oxazolininas o caprolactamas, los comercializa DSM (Países Bajos) con el nombre comercial Allinco®.

Alargadores de cadena con funciones epóxido se describen entre otros en el documento US-A-6.984.694 y pueden obtenerse comercialmente con el nombre comercial Joncryl® de BASF (Alemania).

10 Polímeros con grupos glicídilo terminales, que igualmente son adecuados en principio como alargadores de cadena de PET, se comercializan con los nombres comerciales Epon® de Hexion (EE.UU.) o Lotader® de Arkema (Francia).

Aunque se conocen bien, tal como se describe anteriormente, los alargadores de cadena no han encontrado aplicación notable hasta ahora en la práctica industrial en caso de la preparación de películas de poliéster.

15 El objetivo de la presente invención es facilitar una película de poliéster resistente a la hidrólisis que evite los inconvenientes descritos del estado de la técnica. Debe alcanzarse un nivel de viscosidad estable y alto, sin que se produzcan geles en volúmenes significativos. A este respecto, la película debe poder prepararse de manera económica. La viscosidad en la extrusión debe oscilar lo menos posible (tampoco hacia la parte superior) y especialmente la frecuencia de las desviaciones de la viscosidad en la extrusión hacia la parte inferior, como consecuencia de lo cual se producen roturas de la película, debería ascender a < 4 al día. La estabilidad frente a la hidrólisis de la película debe alterarse poco o idealmente nada mediante las medidas para estabilizar la viscosidad.

20 Este objetivo se alcanza mediante una película de poliéster, que además de poliéster contiene el 0,25 - 20 % en peso (con respecto al peso de la película) de un estabilizador frente a la hidrólisis a base de ésteres de ácidos grasos epoxidados y/o glicéridos de ácidos grasos epoxidados. Además, la película contiene un alargador de cadena.

25 La película contiene como componente principal un poliéster. Poliésteres adecuados son por ejemplo poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), poli(tereftalato de etileno) bibencenomodificado (PETBB), poli(tereftalato de butileno) bibencenomodificado (PBTBB), poli(naftalato de etileno) bibencenomodificado (PENBB) o mezclas de los mismos, prefiriéndose PET, PBT, PEN y PTT así como sus mezclas y co-poliésteres.

30 Para preparar poliésteres pueden usarse además de los monómeros principales tales como tereftalato de dimetilo (DMT), etilenglicol (EG), propilenglicol (PG), 1,4-butanodiol, ácido tereftálico (TA), ácido bencendicarboxílico y/o ácido 2,6-naftalendicarboxílico (NDA) también ácido isoftálico (IPA), trans- y/o cis-1,4-ciclohexanodimetanol (c-CHDM, t-CHDM o c/t-CHDM), neopentilglicol y otros componentes de ácidos dicarboxílicos (o ésteres de ácidos dicarboxílicos) y componentes de dioles adecuados.

35 Se prefieren poliésteres en los que el componente de ácido dicarboxílico está constituido en el 90 % en peso (con respecto a la cantidad total del componente de ácido dicarboxílico) y más, especialmente en el 95 % en peso y más, por ácido tereftálico (TA). Se prefieren además poliésteres en los que el componente de diol está constituido hasta el 90 % en peso y más, especialmente en el 93 % en peso (con respecto a la cantidad total de los dioles) y más, por etilenglicol (EG). Se prefieren también polímeros en los que el porcentaje en dietilenglicol (DEG) en el polímero total se encuentra en el intervalo del 0,25 % al 3 % en peso. Se prefiere especialmente, a este respecto, un contenido de DEG del 0,75 - 1,5 % en peso, dado que en estos límites se obtiene la seguridad de desarrollo más estable, con la mejor estabilidad frente a la hidrólisis simultáneamente. En todos los datos de cantidades mencionados en estos párrafos se sigue sin tener en cuenta el agente protector frente a la hidrólisis y el alargador de cadena.

45 El contenido de grupos carboxilo terminales del poliéster usado se encuentra, a este respecto, habitualmente a > 3 mmol/kg y de manera especialmente preferente a > 10 mmol/kg e idealmente a >15 mmol/kg. Cuanto más alto sea el contenido de grupos carboxilo terminales, mayor es el aumento de la viscosidad que puede conseguirse mediante los alargadores de cadena preferidos. Los alargadores de cadena pueden actuar de manera especialmente eficaz cuando se usa al menos un poliéster en al menos el 5 % en peso (con respecto al peso total de la película), cuyo contenido de grupos carboxilo terminales es superior a 30 mmol/kg. El contenido de grupos carboxilo terminales se determina según procedimientos conocidos por medio de titulación.

55 La película según la invención puede contener además partículas inorgánicas u orgánicas que se necesitan para ajustar la topografía de superficie u óptica (brillo, turbidez etc.). Tales partículas son por ejemplo carbonato de potasio, apatita, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, poliestireno reticulado, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) reticulado, zeolitas y otros silicatos tales como silicatos de aluminio. Estos compuestos se usan en general en cantidades del 0,05 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 0,6 % en peso, (con respecto al peso de la película). A este respecto se prefieren especialmente carbonato de potasio y dióxido de silicio.

Los tamaños de partícula d_{50} usados se encuentran para alcanzar una buena seguridad de desarrollo en la producción en general entre $0,1 \mu\text{m}$ y $20 \mu\text{m}$ y preferentemente entre $0,3 \mu\text{m}$ y $7 \mu\text{m}$ y de manera especialmente preferente entre $0,5 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$. Aditivos inorgánicos en forma de fibra tales como fibras de vidrio son inadecuados, dado que hacen que debido a las numerosas interrupciones la producción de la película de poliéster no sea rentable.

5 Todos los datos del tamaño de partícula se refieren al valor d_{50} antes de la incorporación de las partículas en el polímero.

En una forma de realización preferente, la película es blanca. Como pigmento blanco son adecuados especialmente dióxido de titanio, sulfato de bario o polímeros incompatibles tales como polipropileno, polietileno o COC (el uso de polímeros incompatibles se prefiere menos con respecto al uso de pigmentos blancos, dado que la estabilidad térmica de tales películas blancas es menos buena que la de con pigmentos blancos inorgánicos) o combinaciones de los mismos. Estos se añaden al poliéster en el 1 - 35 % en peso, encontrándose la cantidad de adición preferente entre el 2 % y el 20 % en peso (con respecto al peso total de la película). De manera especialmente preferente, la película en esta forma de realización contiene entre el 3 % y el 10 % en peso (con respecto al peso total de la película) de pigmento blanco. Los tamaños de partícula d_{50} usados se encuentran, para alcanzar una buena seguridad de desarrollo y un alto grado de blancura en general entre $0,05 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$ y preferentemente entre $0,1 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$ (vale sólo para pigmentos blancos inorgánicos). El pigmento blanco preferido es TiO_2 , dado que pueden alcanzarse mediante esto mejores estabilidades a la exposición. A este respecto, el dióxido de titanio está modificado y/o revestido (recubierto) preferentemente con otros óxidos de elementos. Elementos preferidos son Al, Si, V, P y Ca, así como combinaciones de los mismos. Tales pigmentos se describen por ejemplo en el documento US 3.981.737 o EP-A-0 861 299. Las películas blancas han resultado superiores especialmente en aplicaciones exteriores con respecto a películas transparentes. El motivo de ello se encuentra también en el deterioro más bajo de los estabilizadores mediante la luz. Por tanto ha resultado favorable cuando las películas presentan una transparencia (norma ASTM D1003) de $< 60 \%$, preferentemente de $< 40 \%$. Además de la transparencia en la región visible, ha resultado favorable cuando la transparencia en la región UV-A a 370 nm se encuentra en $< 20 \%$ y preferentemente en $< 10 \%$ e idealmente en menos del 5 %.

Además de los aditivos mencionados, la película puede contener adicionalmente otros componentes tales como agentes ignífugos (preferentemente ésteres del ácido fosfórico orgánicos) y/o captadores de radicales/antioxidantes y/o estabilizadores UV. Una selección de antioxidantes adecuados y estabilizadores UV se encuentra en el documento FR 2 812 299.

30 Además de los poliésteres según la invención, los pigmentos (o menos preferentemente polímeros incompatibles como pigmento blanco), los estabilizadores frente a la hidrólisis y alargadores de cadena y otros aditivos mencionados en el párrafo anterior, la película contiene habitualmente menos del 5 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 1 % en peso e idealmente casi nada de otros aditivos, especialmente ningún otro polímero, dado que éste empeora las propiedades mecánicas generalmente en películas estiradas.

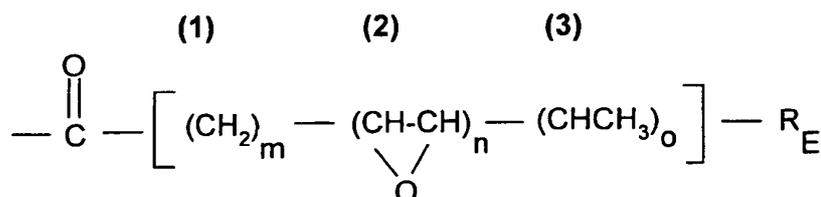
35 La película según la invención contiene un estabilizador frente a la hidrólisis, en la que el porcentaje del estabilizador frente a la hidrólisis se encuentra en el intervalo del 0,25 % al 20,0 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 6,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 1,5 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de la película.

Estabilizadores frente a la hidrólisis adecuados son ésteres de ácidos grasos epoxidados y/o glicéridos de ácidos grasos epoxidados.

40 Glicéridos de ácidos grasos epoxidados adecuados son mezclas de ésteres de glicerina o ésteres de glicerina puros, describiéndose los ésteres de glicerina preferentemente mediante la siguiente fórmula:



en la que R_1 y R_2 y R_3 pueden ser tanto iguales como distintos. R_1 , R_2 y R_3 siguen preferentemente la siguiente fórmula:



45

en la que es

$R_E = CH_3$ o H,

$m = 1 - 40$, preferentemente 7 - 20, de manera especialmente preferente 10 - 16,

$n = 0 - 10$, preferentemente 1 - 4, de manera especialmente preferente 2 - 3, y

$o = 0 - 4$, preferentemente 0.

En el centro, m se encuentra habitualmente entre 9 y 16 y de manera especialmente preferente entre 11 y 13. n se encuentra en el centro habitualmente entre 1 y 3 y de manera especialmente preferente entre 1,5 y 2,75 e idealmente entre 2 y 2,5. o se encuentra preferentemente en el centro a < 0,5.

La sucesión de los grupos metileno (CH_2) (1), epóxido (CHOCH) (2) y ($CHCH_3$) (3) individuales es, a este respecto, discrecional, siguiendo habitualmente al menos 2 grupos metileno (1) y de manera especialmente preferente 7 grupos metileno (1) al grupo carbonilo, antes de uno o varios de los grupos (2) o (3) y entonces sigue habitualmente de nuevo al menos un grupo metileno (1).

Los restos $R_{1,2,3}$ con $m = 0$ en mezclas de ésteres de glicerina están contenidos en menos del 30 % en peso y preferentemente en menos del 20 % en peso y de manera especialmente preferente en menos del 10 % en peso (con respecto al peso total de los ésteres de glicerina).

A este respecto, uno o varios de los restos R_1 y R_2 y R_3 pueden tener independientemente entre sí también el siguiente significado:

$R_{1,2,3} = H$

$R_{1,2,3} =$ ácido graso C8 – C40 insaturado (que contiene enlace doble o no completamente epoxidado)

$R_{1,2,3} = (PO_2)-O-(CH_2)_2-N(CH_3)_3$

$R_{1,2,3} =$ otro resto orgánico que no puede definirse en más detalle (dado que es en la mayoría de los casos de origen biogénico),

prefiriéndose menos, sin embargo, tales ésteres de glicerina y estando contenidos los ésteres de glicerina, que contienen estos restos, en mezclas de ésteres de glicerina habitualmente en menos del 20 % y de manera especialmente preferente en menos del 5 % en peso; es decir que los ésteres de glicerina preferidos mencionados anteriormente están contenidos en mezclas de ésteres de glicerina habitualmente en más del 80 % y de manera especialmente preferente en más del 95 % en peso.

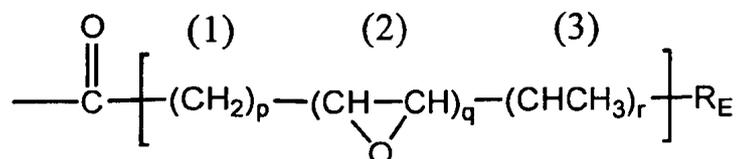
Dado que en caso de los ésteres de glicerina usados se trata habitualmente de aceites epoxidados de origen biogénico, éstos contienen junto a los ésteres de glicerina en la mayoría de los casos cantidades aún bajas de otras sustancias (proteínas etc.). El porcentaje de estas sustancias se encuentra habitualmente por debajo del 10 % en peso y preferentemente por debajo del 2 % en peso, con respecto al peso total de los estabilizadores frente a la hidrólisis.

Especialmente, el porcentaje de compuestos con un punto de ebullición inferior a 210 °C se encuentra habitualmente en menos del 5 % en peso y preferentemente en menos del 1 % en peso, con respecto al peso total de los estabilizadores frente a la hidrólisis.

Ésteres de ácidos grasos epoxidados adecuados o mezclas de ésteres de ácidos grasos epoxidados pueden describirse mediante la siguiente fórmula:

fórmula 2: R_4OR_5

en la que R_4 preferentemente se describe mediante la siguiente fórmula:



en la que es

$R_E = CH_3$ o H,

$p = 1 - 40$, preferentemente 7 - 20, de manera especialmente preferente 10 - 16,

$q = 0 - 10$, preferentemente 1 - 4, de manera especialmente preferente 2 - 3, y

$r = 0 - 4$, preferentemente 0.

En el centro se encuentra p habitualmente entre 9 y 16 y preferentemente entre 11 y 13. q se encuentra en el centro habitualmente entre 1 y 3 y preferentemente entre 1,2 y 2,5. r se encuentra preferentemente en el centro en < 0,5.

A este respecto, la sucesión de los grupos metileno (CH_2) (1), epóxido (CHOCH) (2) y ($CHCH_3$) (3) individuales es discrecional, siguiendo habitualmente al menos 2 grupos metileno (1) y de manera especialmente preferente 7

grupos metileno (1) al grupo carbonilo, antes de uno o varios de los grupos (2) o (3) y entonces sigue habitualmente de nuevo al menos una vez (1).

El resto R₅ se describe preferentemente mediante la siguiente fórmula 3:



5 en la que es $s = 0 - 50$, preferentemente $1 - 20$ y de manera especialmente preferente $1 - 8$.

R₆ es preferentemente

H o

C_tH_(2t+1) con $t = 3-10$, preferentemente $5-8$,

de manera especialmente preferente

10 -CH(CH₂-CH₃)-(CH₂)₃-CH₃, especialmente en relación con $s = 1$

O-R₄, correspondiendo R₄ al resto R₄ de la fórmula 2.

R₆ puede ser también OH, sin embargo esta forma de realización es menos preferente.

15 Los ésteres de ácidos grasos epoxidados contienen habitualmente menos del 10 % en peso y preferentemente menos del 5 % en peso (con respecto al peso total de los ésteres de ácidos grasos usados) de otros compuestos, que no se describen mediante la fórmula 2; es decir que los ésteres de ácidos grasos epoxidados mencionados anteriormente están contenidos en mezclas de tales ésteres habitualmente en más del 90 % y de manera especialmente preferente en más del 95 % en peso.

20 El índice de acidez de los estabilizadores frente a la hidrólisis usados se encuentra habitualmente por debajo de 10 y preferentemente por debajo de 2 mg de KOH por gramo (norma DIN EN ISO 3682). Cuanto mayor es el índice de acidez, mayor es la tendencia a la formación de geles en relación con los alargadores de cadena.

25 Para la incorporación y para la eficacia de la acción de protección frente a la hidrólisis ha resultado si favorable si la viscosidad de los estabilizadores usados es mayor que 300 mPa*s, preferentemente mayor que 500 mPa*s y de manera especialmente preferente mayor que 700 mPa*s a 25 °C (norma DIN 53018). Cuanto más baja sea la viscosidad mayor es el riesgo de desviaciones de la viscosidad hacia la parte inferior en la extrusión que pueden conducir a roturas.

Son especialmente adecuados aquellos estabilizadores frente a la hidrólisis que presentan un contenido de oxígeno epoxidado de al menos el 1 % en peso, preferentemente al menos el 5 % en peso y de manera especialmente preferente mayor del 7,5 % en peso, dado que aumenta la eficacia de la protección frente a la hidrólisis con respecto a la cantidad de estabilizador.

30 Glicéridos de ácidos grasos epoxidados adecuados son por ejemplo aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de colza epoxidado, aceite de girasol epoxidado y aceite de pescado epoxidado (la composición de los aceites mencionados, especialmente el tipo y la cantidad de los ácidos grasos existentes, se describe por ejemplo en Römpp Chemie Lexikon, 10ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, DE). De manera especialmente preferente se usa aceite de linaza epoxidado. Como ésteres de ácidos grasos epoxidados se usan preferentemente
35 los ésteres 2-etilhexílicos de ácidos grasos insaturados térmicamente estables o mezclas de ácidos grasos de los ácidos grasos que se basan en aceite de colza, aceite de linaza, aceite de soja o aceite de pescado, que presentan habitualmente contenidos en epóxido del 1,5 - 15 % en peso de oxígeno epoxidado (con respecto a los ésteres de ácidos grasos epoxidados), preferentemente del 4 - 10 % en peso.

40 Ha resultado favorable para la estabilidad frente a la hidrólisis cuando el porcentaje de los glicéridos de ácidos grasos descritos por la fórmula 1 en el porcentaje total de estabilizadores frente a la hidrólisis asciende a > 50 % en peso. Es especialmente favorable un porcentaje superior al 66 % en peso y lo más favorable un porcentaje de > 75 % en peso. Se ha demostrado que los glicéridos de ácidos grasos son estabilizadores frente a la hidrólisis más eficaces que los correspondientes ésteres de ácidos grasos epoxidados.

45 Además ha resultado favorable cuando se añade a la película un estabilizador en forma de captador de radicales, dado que debido a ello se contrarresta la pérdida de grupos oxirano activos en la extrusión mediante reacciones secundarias radicales. Convenientemente, la película según la invención contiene tales estabilizadores como captadores de radicales o estabilizadores térmicos en cantidades de 50 ppm a 15000 ppm, preferentemente de 100 ppm a 5000 ppm, de manera especialmente preferente de 300 ppm a 1000 ppm, con respecto al peso de la película.
50 Los estabilizadores añadidos a la materia prima de poliéster se seleccionan discrecionalmente del grupo de los estabilizadores primarios tales como fenoles estéricamente impedidos o aminas aromáticas secundarias o del grupo de los estabilizadores secundarios tales como tioéteres, fosfitos y fosfonitos así como ditiocarbamato de zincdibutilo o mezclas sinérgicas de estabilizadores primarios y secundarios. Se prefieren los estabilizadores fenólicos. Para los estabilizadores fenólicos se enumeran especialmente fenoles estéricamente impedidos, tio-bisfenoles, alquiliden-bisfenoles, alquil-fenoles, compuestos de hidroxibencilo, acil-amino-fenoles y propionatos de hidroxifenilos
55 (compuestos correspondientes se describen por ejemplo en "Kunststoffadditive", 2ª edición, Gächter Müller, Carl Hanser-Verlag, y en "Plastics Additives Handbook", 5ª edición, Dr. Hans Zweifel, Carl Hanser-Verlag). Se prefieren especialmente los estabilizadores con los siguientes números CAS: 6683-19-8, 36443-68-2, 35074-77-2, 65140-91-2, 23128-74-7, 41484-35-9, 2082-79-3 así como Irganox® 1222 de la empresa Ciba Specialities, Basilea, Suiza,

prefiriéndose en formas de realización especiales los tipos Irganox 1010, Irganox 1222, Irganox 1330 e Irganox 1425 o mezclas de los mismos.

Sorprendentemente ha resultado favorable cuando el captador de radicales no se añade al estabilizador frente a la hidrólisis, sino a la materia prima de poliéster ya en la preparación de polímeros.

5 Además del estabilizador frente a la hidrólisis, la película contiene un alargador de cadena.

Los alargadores de cadena son moléculas con al menos dos grupos reactivos que pueden reaccionar con el poliéster durante la extrusión y pueden enlazar cadenas de poliéster entre sí. Se diferencian de los agentes protectores frente a la hidrólisis (por ejemplo epóxidos de ácidos grasos, carbodiimidas poliméricas) debido a que sus grupos reactivos se descargan ya durante la extrusión ampliamente (> 75 %) y ya no están a disposición para una reparación de cadena (alargamiento) durante el uso de la película de poliéster tras su producción. A este respecto los alargadores de cadena se seleccionan preferentemente del grupo de las bisoxazolininas, de las carbonil-lactamas, anhídridos polifuncionales (eventualmente combinados con polioles) y de los epóxidos terminales bi/polifuncionales. A este respecto "bi/polifuncional" describe el número de los grupos funcionales, o sea por ejemplo el número de los grupos epóxido, anhídrido o alcohol; "terminal" significa que el grupo funcional, por ejemplo grupo epóxido, se encuentra en el extremo de una cadena o cadena lateral.

Las bisoxazolininas (tales como 1,3-PBO de DSM (Países Bajos) comercializadas con el nombre comercial Allinco) eran ineficaces hasta una concentración del 0,5 % en peso (con respecto al peso total de la película) en combinación con los agentes protectores frente a la hidrólisis según la invención. En caso de concentraciones más altas (hasta una concentración del 2 % en peso) se llegó en un principio a una estabilización de la viscosidad en la extrusión, sin embargo se produjo simultáneamente una clara coloración amarilla de la película y se llegó a una exudación de la respectiva oxazolinina de la película, lo que condujo a revestimientos en los rodillos en la producción de películas. Por encima del 2 % en peso ya no era posible una producción estable. Por tanto las bisoxazolininas se prefieren menos en el sentido de la invención como alargador de cadena.

Igualmente se comercializa la carbonilbiscaprolactama (CBC) con el nombre comercial Allinco de DSM (Países Bajos) como alargador de cadena. CBC es eficaz en combinación con los estabilizadores frente a la hidrólisis según la invención en concentraciones del 0,1 % al 1,3 % en peso (con respecto al peso total de la película). Por debajo de esto el efecto es demasiado bajo y por encima de esto se llega a geles y un aumento de la viscosidad brusco en la extrusión. A este respecto es importante que se dosifique el CBC simultáneamente, de la mejor manera mezclado con el/los estabilizadores frente a la hidrólisis, puesto que si éstos están ausentes, una concentración del 0,6 % en peso conduce ya a aumentos de la viscosidad bruscos en la extrusión con la consecuencia de interrupciones en la producción. El intervalo de uso preferido de CBC se encuentra en del 0,2 % al 0,5 % en peso. En contra de las expectativas se llegó, sin embargo, también CBC a exudaciones con revestimientos en rodillos y una coloración amarilla de la película. Este efecto se refuerza mediante el agente protector frente a la hidrólisis. La velocidad de hidrólisis de las películas, que contienen CBC y otras carbonil-lactamas, es además ligeramente superior que la de las películas sin éstos. Por tanto, CBC y otras carbonil-lactamas se prefieren menos en el sentido de la invención como alargador de cadena.

Los anhídridos polifuncionales (polianhídrido, polifuncional = en este caso varias funciones anhídrido) son adecuados como alargadores de cadena tanto como componentes individuales como en combinación con alcoholes polifuncionales. Polianhídridos y polialcoholes adecuados se describen en el documento EP-A-1 054 031. Preferentemente se usan dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos. A este respecto se prefiere especialmente el dianhídrido del ácido piromelítico. Los alcoholes polifuncionales preferidos son glicol y pentaeritritol, prefiriéndose especialmente pentaeritritol.

A este respecto el porcentaje en polianhídrido se encuentra convenientemente por debajo del 5 % en peso (por encima de esto riesgo de aumentos de la viscosidad bruscos), preferentemente por debajo del 1,5 % en peso y de manera especialmente preferente a menos del 1 % en peso (con respecto al peso total de la película). Para una acción óptima no debe superarse un porcentaje del 0,3 % en peso.

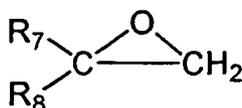
Una estabilización de la viscosidad especialmente buena pudo alcanzarse cuando el porcentaje en polialcoholes se encuentra, a este respecto, por debajo del 2 % en peso, preferentemente por debajo del 1 % en peso y de manera especialmente preferente a menos del 0,5 % en peso (con respecto al peso total de la película).

50 Opcionalmente pueden usarse también fosfonatos tal como se describen en el documento EP-A-1 054 031. El porcentaje de tales compuestos se encuentra por debajo del 2 % en peso y no debe superar preferentemente el 0,2 % en peso (con respecto al peso total de la película), idealmente se usa por debajo del 0,05 % en peso de tales compuestos.

55 El uso de polianhídridos y mezclas de los mismos con polioles y fosfonatos conduce a una estabilización de la viscosidad en la prensa extrusora. Sin embargo, por otro lado, el uso de estos compuestos conduce también a un claro aumento del nivel de gel, y las películas resultantes presentan una velocidad de hidrólisis más alta que las películas sin alargador de cadena de este grupo. La velocidad de hidrólisis aumenta, a este respecto, especialmente con porcentaje creciente en fosfonato y ligeramente con porcentaje creciente en polialcohol.

Los alargadores de cadena preferidos en el sentido de la invención son epóxidos difuncionales y de manera especialmente preferente epóxidos polifuncionales ("funcional" describe en este caso el número de las funciones epoxídicas). A este respecto, la función epoxídica está dispuesta de manera terminal en el extremo de la cadena de la molécula o de una cadena lateral (= alargadores de cadena epoxídicos).

- 5 Las funciones epoxídicas terminales se describen, a este respecto, preferentemente mediante la fórmula 4.



fórmula 4

R₇ y R₈ pueden ser, a este respecto, cualquier resto orgánico (alifático o aromático o combinaciones de los mismos), siendo R₇ preferentemente H.

- 10 A este respecto se prefieren epóxidos polifuncionales con respecto a los bifuncionales, dado que se necesitan cantidades de uso más bajas, producen productos finales de peso molecular más alto y se llega a pocos productos de disociación gaseosos. El número de grupos epóxido en la molécula es, a este respecto, superior a 1, preferentemente superior a 2 y de manera especialmente preferente superior a 5. El número de funciones epóxido por molécula es habitualmente < 100, preferentemente < 20 e idealmente < 10. Cuando mayor sea el número de las
- 15 funciones epóxido, mayor es el efecto de alargamiento de la cadena, pero tanto mayor es también la tendencia a formar geles.

- El peso equivalente epoxídico en g/mol (peso molecular/número de las funciones epóxido) es habitualmente > 200, preferentemente > 300 e idealmente > 425. Es habitualmente < 2000 y preferentemente < 1000. Cuando mayor es el
- 20 peso equivalente epoxídico, más baja será la tendencia a formar geles. Sin embargo, con peso equivalente epoxídico creciente se requiere más en % en peso del compuesto para alcanzar un aumento de la viscosidad eficaz.

El peso molecular de los alargadores de cadena epoxídicos es, a este respecto, habitualmente > 1500, preferentemente > 2000 e idealmente > 3000. Es habitualmente < 15000, preferentemente < 10000 e idealmente < 5000. En el intervalo de peso molecular indicado se alcanza la mejor incorporación a la matriz de poliéster.

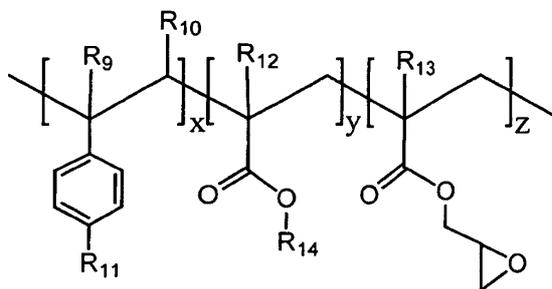
A este respecto, los alargadores de cadena epoxídicos son líquidos preferentemente a temperatura ambiente.

- 25 El peso molecular, el número de grupos epóxido y el peso equivalente epoxídico pueden seleccionarse, a este respecto, independientemente entre sí. Son especialmente adecuados los alargadores de cadena, en los que las tres propiedades se encuentran en el intervalo ideal.

- Se prefieren menos los epóxidos que contienen bisfenol tales como los de la serie Araldite o los correspondientes productos Epon, dado que éstos pueden contener bisfenol A en la estructura y pueden disociar a éste, que puede
- 30 detectarse en el aire ambiente.

- A este respecto, epóxidos preferidos son co o terpolímeros de metacrilato de glicidilo y etileno y/o ésteres del ácido acrílico. Tales epóxidos se comercializan por ejemplo con los nombres comerciales Lotader[®] de Arkema, Francia. A este respecto son adecuados especialmente Lotader AX8840, AX8900 y AX8950. Sin embargo son inadecuados los
- 35 polímeros de la serie de Lotader, que no contienen grupos glicidilo. Son especialmente inadecuados los polímeros que en lugar de los grupos glicidilo contienen monómeros que contienen anhídrido del ácido maleico. Generalmente son poco adecuados los polímeros que contienen monómeros que contienen anhídrido del ácido maleico, dado que éstos tienden a una fuerte formación de geles en relación con los estabilizadores frente a la hidrólisis. Un inconveniente técnico de procesamiento con los compuestos por lo demás adecuados de la serie Lotader es que son
- 40 sólidos a temperatura ambiente y por tanto no pueden mezclarse con los estabilizadores frente a la hidrólisis. Deben fundirse primero para reaccionar y no son muy miscibles con los poliésteres. Debido a ello se necesitan cantidades de uso relativamente altas de convenientemente > 2 % en peso, preferentemente > 4 % en peso, (con respecto al peso total de la película) para alcanzar una buena estabilización de la viscosidad. Con la dosificación creciente aumenta sin embargo el riesgo de formación de geles y el riesgo de aumentos de la viscosidad bruscos con el riesgo de interrupciones de la producción y en casos extremos incluso el deterioro de las piezas de extrusión. En caso de
- 45 una dosificación > 10 % en peso se llega a una fuerte formación de geles.

Alargadores de cadena especialmente preferidos en el sentido de la invención son polímeros, que se describen mediante la fórmula 5. Fórmula 5:



- 5 $R_9 - R_{13}$ son a este respecto independientemente entre sí H o un resto alquilo C_1 a C_{12} , preferentemente CH_3 .
 R_{14} es un grupo alquilo C_1 a C_{12} , preferentemente CH_3 .
 x e y se encuentran entre 0 y 100 y preferentemente entre 1 y 20.
 $x + y$ es superior a 0 y preferentemente superior a 10.
 Z se encuentra entre 2 y 100, preferentemente entre 3 y 20 y de manera especialmente preferente entre 3 y 10.
- 10 Estas indicaciones se refieren al centro de los polímeros usados, dado que pueden presentar cadenas poliméricas individuales en porcentajes monoméricos estadísticamente distribuidos, que pueden desviarse de los intervalos preferidos.
- Estos compuestos se caracterizan por una incorporación especialmente buena en la matriz de poliéster y tienen simultáneamente una muy buena acción de alargamiento de la cadena con baja tendencia a la formación de geles.
- 15 Polímeros de este tipo los comercializa BASF con el nombre comercial de Joncryl® ADR. A este respecto se prefieren especialmente los productos líquidos.
- Estos polímeros se dosifican habitualmente en menos del 2 % en peso y de manera especialmente preferente en menos del 1,2 % en peso. A este respecto se dosifica habitualmente al menos el 0,1 % en peso y de manera especialmente preferente al menos el 0,5 % en peso (con respecto al peso total de la película).
- 20 Las películas con estabilizador frente a la hidrólisis y alargador de cadena en los intervalos según la invención son más estables frente a la hidrólisis que las películas sin estabilizador frente a la hidrólisis.
- Los alargadores de cadena preferidos y especialmente preferidos a base de grupos epóxido fueron sorprendentemente los únicos alargadores de cadena, que en las películas resultantes no condujeron a una velocidad de hidrólisis más alta en comparación con las películas sin alargador de cadena. Igualmente fue sorprendente que estos alargadores de cadena que contienen epóxido en la extrusión no reaccionan preferentemente con los estabilizadores frente a la hidrólisis igualmente epoxídicos, lo que conduciría a geles (y estabilización frente a la hidrólisis reducida mediante el estabilizador frente a la hidrólisis descargado) y no a un alargamiento de la cadena. Esto se hubiera esperado en vista de la tendencia conocida a la homopolimerización de epóxidos a las temperaturas de procesamiento.
- 25
- 30 El agente protector frente a la hidrólisis y los alargadores de cadena reducen la resistencia mecánica y el alargamiento de rotura de las películas de poliéster estiradas biaxialmente. Conducen además de manera tendencial a una resistencia a la tensión más baja en las aplicaciones de electroaislamiento preferidas. Para contrarrestar esta tendencia desventajosa, la suma del agente protector frente a la hidrólisis y el alargador de cadena se encuentra convenientemente a < 12 % en peso, preferentemente a < 8 % en peso e idealmente a < 6 % en peso (con respecto al peso total de la película). La suma del alargador de cadena y el estabilizador frente a la hidrólisis debe ascender convenientemente a al menos el 1 % en peso y preferentemente al menos el 2 % en peso, para que se garantice una protección frente a la hidrólisis eficaz y una incorporación uniforme en la matriz polimérica.
- 35

El agente protector frente a la hidrólisis y el alargador de cadena se dosifican preferentemente de manera directa en la preparación de películas en la prensa extrusora. A este respecto, se prefiere especialmente cuando el agente protector frente a la hidrólisis y el alargador de cadena se mezclan previamente y se dosifican juntos en la prensa extrusora. Así puede evitarse de manera especialmente eficaz un aumento de la viscosidad brusco en la extrusión, dado que los alargadores de cadena siempre se encuentran junto a los estabilizadores frente a la hidrólisis que reducen la viscosidad (de la masa fundida) de manera tendencial. Preferentemente se usan prensas extrusoras de múltiples husillos (al menos 2 husillos).

El agente protector frente a la hidrólisis y el alargador de cadena pueden introducirse también a través de la tecnología de mezcla básica. Es decir el agente protector frente a la hidrólisis y/o el alargador de cadena (juntos o separados) se introduce/introducen en una prensa extrusora (preferentemente una prensa extrusora de múltiples husillos) en el polímero. Este/estos polímero/s se extruye/n de nuevo entonces en la preparación de películas de manera pura o mezclados con otros polímeros. Sin embargo se prefiere menos este procedimiento, dado que ya en la primera etapa de extrusión se consume (se descarga) el agente protector frente a la hidrólisis, que entonces ya no está a disposición en la película como sustancia activa. Lo mismo vale especialmente para los alargadores de cadena, cuya actividad se reduce masivamente también en caso de condiciones de extrusión especialmente suaves mediante la preparación de la mezcla básica.

La película según la invención se prepara en general según procedimientos de extrusión en sí conocidos y tiene uno o varias capas, pudiendo estar contenido el estabilizador frente a la hidrólisis en todas las capas, sin embargo también son posibles realizaciones en las que no todas las capas están provistas del estabilizador frente a la hidrólisis.

El espesor de la película se encuentra preferentemente entre 11 μm y 500 μm y de manera especialmente preferente entre 24 μm y 300 μm . En formas de realización de múltiples capas, la suma de los espesores de las capas que contienen el estabilizador frente a la hidrólisis es preferentemente superior a 10 μm e inferior a 500 μm y de manera especialmente preferente $> 40 \mu\text{m}$ e inferior a 300 μm . En caso de capas muy gruesas se producen más bien irregularidades de la viscosidad en la producción. Los espesores de capa totales de las capas que contienen el estabilizador frente a la hidrólisis por debajo del intervalo preferido, no son suficientes por regla general en aplicaciones exteriores (en caso de uso de sólo una capa de película de este tipo) para estabilizar de manera suficiente toda la película durante el tiempo de uso esperado.

En una forma de realización preferida, la película contiene al menos en un lado, preferentemente en ambos lados una capa de cubrición, que no contiene ningún estabilizador frente a la hidrólisis. Estas capas se realizan preferentemente así lo más delgadas posible para perjudicar lo menos posible a la estabilidad frente a la hidrólisis de toda la película. Es decir estas capas son preferentemente, respectivamente más delgadas de 5 μm , de manera especialmente preferente más delgadas de 3 μm e idealmente más delgadas de 0,8 μm . Sin embargo ha resultado favorable cuando la capa no es más delgada de 0,1 μm (por debajo de 0,1 μm ya no está presente ninguna barrera suficiente contra la migración de los estabilizadores frente a la hidrólisis).

Las capas sin estabilizadores frente a la hidrólisis pueden contener en principio los mismos polímeros y aditivos (con la excepción de los estabilizadores frente a la hidrólisis descritos) que la/las capa/capas que contienen el estabilizador frente a la hidrólisis. Sin embargo ha resultado favorable cuando la materia prima de poliéster de las capas libres de estabilizador frente a la hidrólisis presenta un contenido lo más bajo posible en grupos carboxilo terminales. Tales materias primas se describen entre otros en el documento EP-A-0 738 749. En una realización preferida, el contenido de carboxilo expresado en mmolH^+/kg de polímero (valor medio ponderado de todos los polímeros usados) es inferior a 25, de manera especialmente preferente inferior a 15 e idealmente $< 8 \text{ mmolH}^+/\text{kg}$ de polímero. Tales valores pueden alcanzarse por ejemplo mediante condensación de sólidos o mediante recubrimiento ("end capping"). A este respecto, la viscosidad de las materias primas usadas se encuentran habitualmente entre una IV de 0,61 y 0,75 (IV medida en tricloroetano/fenol tal como se describe en el documento US-A-3.432.591). Los valores IV superiores tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A-0 738 749 han resultado más bien desfavorables en la práctica, dado que las altas viscosidades en la prensa extrusora necesitan temperaturas superiores o velocidades de cizallamiento superiores y así aumenta la tendencia a la hidrólisis de la masa fundida. Los valores IV de las materias primas que se usan en la/las capa/capas con estabilizador frente a la hidrólisis deberían encontrarse igualmente de manera preferente a 0,61-0,75. Especialmente ha resultado favorable cuando la diferencia de los valores IV de la capa que contiene estabilizador (en capas del valor medio) y de los valores IV de la capa sin estabilizador frente a la hidrólisis (en capas del valor medio) no es superior a 0,1 y preferentemente no superior a 0,03. La forma de realización preferida con al menos una capa de cubrición libre de estabilizador frente a la hidrólisis conduce en la producción a una molestia por olores más baja mediante los epóxidos de ácidos grasos usados y puede metalizarse y laminarse mejor (es decir metales y adhesivos se adhieren mejor a esta capa).

En caso del procedimiento para preparar las películas según la invención se procede convenientemente de modo que las masas fundidas correspondientes se extruyen a través de una boquilla plana, la película así obtenida se retira y se enfría rápidamente para la solidificación en uno o varios rodillos (rodillo de enfriamiento) como película previa en gran parte amorfa, a continuación se calienta la película de nuevo y se estira (se orienta) biaxialmente y la película estirada biaxialmente se termofija. En la zona de la extrusión ha resultado favorable, a este respecto, si no

se superan temperaturas de 295 °C. Es especialmente favorable cuando la zona de la boquilla y especialmente la zona del labio de la boquilla y cerca de la misma no se encuentra más caliente de 290 °C, preferentemente no más caliente de 285 °C y de manera especialmente preferente no más caliente de 275 °C. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es el estrés térmico en los estabilizadores y tanto más alta la tendencia a la formación de geles.
 5 Una temperatura superior en este sitio aumenta además la cantidad de estabilizadores frente a la hidrólisis que salen.

El estiramiento biaxial se realiza generalmente de manera secuencial. A este respecto se estira preferentemente en primer lugar en dirección longitudinal (es decir en dirección de la máquina = dirección MD) y a continuación en dirección transversal (es decir perpendicular a la dirección de la máquina = dirección TD). Esto conduce a una
 10 orientación de las cadenas de la molécula. El estiramiento en dirección longitudinal puede realizarse con ayuda de dos rodillos que discurren rápidamente de manera distinta correspondientemente a la proporción de estiramiento pretendida. Para el estiramiento transversal se usa generalmente una rama de pinzas correspondiente.

La temperatura a la que se realiza el estiramiento puede variar en un intervalo relativamente grande y se ajusta a las propiedades deseadas de la película. En general se realiza el estiramiento longitudinal y también el transversal a $T_g + 10\text{ °C}$ a $T_g + 60\text{ °C}$ (T_g = temperatura de transición vítrea de la película). La proporción de estiramiento longitudinal se encuentra en general en el intervalo de 2,0 : 1 a 6,0 : 1, preferentemente de 3,0 : 1 a 4,5 : 1. La proporción de estiramiento transversal se encuentra en general en el intervalo de 2,0 : 1 a 5,0 : 1, preferentemente de 3,0 : 1 a 4,5 : 1, y la de un segundo estiramiento longitudinal y transversal eventualmente realizado se encuentra a 1,1 : 1 a 5,0 : 1.
 15

El estiramiento longitudinal puede realizarse eventualmente de manera simultánea con el estiramiento transversal (estiramiento simultáneo). A este respecto ha resultado especialmente favorable cuando la proporción de estiramiento en dirección longitudinal y transversal respectivamente es superior a 3,0.
 20

Con la termofijación posterior se mantiene la película durante aproximadamente de 0,1 s a 10 s a una temperatura de 150 °C a 260 °C, preferentemente de 200 °C a 245 °C. A continuación de o comenzando en la termofijación se relaja la película en del 0 % al 15 %, preferentemente en del 1,5 % al 8 %, en dirección transversal y eventualmente también en dirección longitudinal y entonces se enfría y se enrolla la película de manera habitual.
 25

Una película preparada de esta manera presenta una tendencia a la hidrólisis claramente más baja tanto a temperatura ambiente como a temperaturas hasta 210 °C que una película de poliéster sin modificar. A diferencia de las películas descritas en el documento EP-A-1 634 914 con ácidos grasos epoxidados como estabilizador frente a la hidrólisis sin alargador de cadena pudo aumentarse esencialmente la productividad, dado que no se produce ningún
 30 pico de viscosidad hacia la parte inferior en la extrusión que conduce a interrupciones en la producción.

A este respecto, la estabilización es en gran parte independiente del espesor de la película y de la temperatura en un intervalo de medición de 25 °C a 210 °C.

Las películas según la invención presentan tras 96 h en el autoclave con saturación de vapor de agua y 110 °C aún un valor SV superior a 500 y con ello son aún estables mecánicamente, mientras que una película sin estabilizar disminuye ya tras este tiempo por debajo de SV 400 y con ello ya casi no presenta ninguna resistencia a la rotura por flexión. La película estabilizada aguanta un 300 % más en las condiciones mencionadas hasta que alcanza el límite crítico de 400 unidades de SV. La propia prolongación relativa del tiempo de vida se encuentra también a 80 °C y a 170 °C.
 35

Las películas que se estabilizan por medio de los estabilizadores frente a la hidrólisis y alargadores de cadena mencionados son adecuadas de manera excelente para la preparación de productos que contienen películas de poliéster y o bien se exponen durante una vida útil larga (superior a 1 año) o bien que se confrontan durante su uso con temperaturas superiores (mayores de 80 °C), especialmente a alta humedad (mayor del 50 % de humedad relativa) y para aplicaciones exteriores.
 40

Otra aplicación son por ejemplo cables de cinta plana en automóviles. Para ello se laminan películas (preferentemente con espesores en el intervalo de 12 - 200 μm) por medio de un adhesivo de termosellado (por ejemplo EKP-Heißsieglack 230 de la empresa EKP Verpackungslacke GmbH (Alemania)) con cobre. Los materiales compuestos que contienen poliéster con agentes protectores frente a la hidrólisis y alargadores de cadena, soportan a este respecto las cargas mecánicas que se producen en automóviles (entre otras vibraciones) ampliamente durante más tiempo que los materiales compuestos con películas de poliéster habituales. A este respecto, sin embargo, ha de prestarse atención a que también los adhesivos sean en gran parte insensibles a la hidrólisis (en caso de adhesivos a base de poliéster se recomienda un acabado con los estabilizadores frente a la hidrólisis mencionados).
 45
 50

Otra aplicación preferida es el uso en laminado posterior de módulos solares. En este caso ha resultado favorable cuando la contracción de la película (a 150 °C, 30 min.) se encuentra en MD a < 1,5 % y TD a < 1,2 %. Dado que los estabilizadores usados conducen de manera tendencial a un aumento de los valores de contracción, ha resultado favorable cuando la suma del % en peso del estabilizador frente a la hidrólisis y alargador de cadena se encuentra en los intervalos preferidos y/o cuando la temperatura de fijación máxima es > 225 °C y se relaja la película en más del 4 % en dirección transversal. El espesor de las películas usadas en módulos solares se encuentra
 55

preferentemente a > 25 µm y de manera especialmente preferente a > 45 µm.

5 En una forma de realización preferida para aplicaciones de electroaislamiento (tales como por ejemplo cables y laminados posteriores de módulos solares), la película tiene en ambas direcciones espaciales un módulo E superior a 3000 N/mm² y de manera especialmente preferente en ambas direcciones espaciales un módulo E superior a 4000 N/mm² e idealmente superior a 4500 N/mm². Esto tiene la ventaja de una mejor acción aislante eléctrica con respecto a materiales poco orientados. Se alcanzan estos valores por ejemplo cuando la suma del % en peso del estabilizador frente a la hidrólisis y alargador de cadena se encuentra en los intervalos preferidos, especialmente cuando la proporción de estiramiento en ambas direcciones es superior a 3,1 y o mejor superior a 3,3.

10 En una forma de realización preferida para aplicaciones de electroaislamiento (tales como por ejemplo cables y laminados posteriores de módulos solares), la película presenta una densidad superior a 1,1 g/cm³, de manera especialmente preferente superior a 1,3 g/cm³ e idealmente superior a 1,4 g/cm³. Mediante esto, tal como mediante la alta resistencia mecánica se mejora la acción de electroaislamiento. Esto puede alcanzarse por ejemplo debido a que la suma del % en peso del estabilizador frente a la hidrólisis y alargador de cadena se encuentra en los intervalos preferidos y/o cuando la temperatura de fijación máxima asciende al menos a 200 °C.

15 En los ejemplos de realización siguientes se realiza la medición de las propiedades individuales según las normas o los procedimientos expuestos.

Procedimientos de medición

Viscosidad estándar (SV)

20 La viscosidad estándar SV se mide (apoyándose en la norma DIN 53726) mediante la medición de la viscosidad relativa $\eta_{rel.}$ de una disolución al 1 % en peso en ácido dicloroacético (DCE) en un viscosímetro Ubbelohde a 25 °C. El valor SV se define tal como sigue:

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

Contracción

25 La contracción térmica se determina en muestras de películas cuadradas con una longitud de borde de 10 cm. Las muestras se cortan de modo que un borde discurre de manera paralela a la dirección de la máquina y un borde discurre de manera perpendicular a la dirección de la máquina. Las muestras se miden de manera precisa (la longitud de borde L_0 se determina para cada dirección de la máquina TD y MD, $L_{0 TD}$ y $L_{0 MD}$) y se maleabilizan durante 15 min. a la temperatura de contracción indicada (en este caso 200 °C) en una estufa de ventilación forzada. Las muestras se retiran y se miden de manera precisa a temperatura ambiente (longitud de borde L_{TD} y L_{MD}). La
30 contracción se obtiene a partir de la ecuación

$$\text{Contracción [\%] MD} = 100 \cdot (L_{0 MD} - L_{MD}) / L_{0 MD}$$

$$\text{Contracción [\%] TD} = 100 \cdot (L_{0 TD} - L_{TD}) / L_{0 TD}$$

Medición de la transparencia

La medición se realiza en un Haze-gard Plus de la empresa BYK Gardner Instruments según la norma ASTM D 1003.

35 Medición de la transparencia a 370 nm

La medición de la transparencia se realiza con un espectrómetro UV/visible Lambda 3 de la empresa Perkin Elmer.

Medición de la densidad

La densidad puede determinarse en una columna de gradientes (por ejemplo tetracloruro de carbono y hexano) o por medio de un picnómetro de gas (helio o nitrógeno).

40 Medición del diámetro de partícula promedio d_{50} en partículas antes de la introducción en la materia prima

La determinación del diámetro de partícula promedio d_{50} se realiza por medio de láser en un Master Sizer (Malvern Instruments, RU) según el procedimiento convencional (otros instrumentos de medición son por ejemplo Horiba LA

- 500 (Horiba Ltd., Japón) o Helos (Sympatec GmbH, Alemania), que usan el mismo principio de medición). Las muestras se añaden para ello a una cubeta con agua y ésta se coloca entonces en el instrumento medidor. El proceso de medición es automático y comprende también la determinación matemática del valor d_{50} . El valor d_{50} se determina a este respecto según la definición a partir de la curva de sumas (relativa) de la distribución del tamaño de partícula: el punto de corte del valor de las ordenadas al 50 % con la curva de sumas proporciona en el eje de abscisas el valor d_{50} deseado.

Medición de las propiedades mecánicas de la película

La determinación de las propiedades mecánicas se realiza según la norma DIN EN ISO 527-1 a 3.

Procesamiento en autoclave

- 10 Las películas (10 • 2 cm) se ponen en un alambre en la autoclave (Adolf Wolf SANOKlav tipo: ST-MCS-204) y se llena el autoclave con 2 l de agua. Tras cerrar la autoclave se calienta éste. A 100 °C se desaloja el aire mediante el vapor de agua a través de la válvula de salida. Ésta se cierra tras aproximadamente 5 min., después de lo cual aumenta la temperatura hasta 110 °C y la presión hasta 120 - 150 kPa. Tras el tiempo ajustado se desconecta el autoclave automáticamente y tras abrir la válvula de salida se retiran las películas. En éstas se determina entonces el valor SV.

Ejemplos

Estabilizador frente a la hidrólisis 1 (HStab 1)

Aceite de linaza epoxidado con un contenido de oxígeno epoxídico del 8,9 % de Arkema, EE.UU.. El aceite de linaza corresponde a la fórmula 1 con las variables en las dimensiones allí indicadas.

- 20 Estabilizador frente a la hidrólisis 2 (HStab 2)

Éster 2-hexileílico de aceite de linaza (éster (2-hexileílico) del ácido graso de aceite de linaza) con un contenido de oxígeno epoxídico del 7 % de Arkema, EE.UU.. Hstab 2 corresponde a la fórmula 2 con las variables en las dimensiones allí indicadas.

Alargador de cadena 1

- 25 Johncryl® 4380 (líquido a temperatura ambiente) con un peso molecular de 3300 y un peso equivalente epoxídico de 450 g/mol. Johncryl 4380 corresponde a la fórmula 5 con las variables en las dimensiones allí indicadas.

Otras materias primas usadas

- Materia prima R1 PET (poli(tereftalato de etileno) de Invista, DE), valor SV 790, contenido de grupos carboxilo terminales 22 mmol/kg, contenido de dietilenglicol 0,75 % en peso
- 30 Mezcla básica MB1 20 % en peso de TiO₂ (Hombitan LW-SU de Sachtleben, DE) y 80 % en peso de PET; valor SV 790; contenido de DEG el 1 % en peso, contenido de grupos carboxilo terminales 42 mmol/kg (adición de TiO₂ mediante incorporación en una prensa extrusora de dos husillos)

Preparación de películas:

- 35 Se mezclaron chips de termoplástico (MB1 así como R1) según las proporciones indicadas en los ejemplo y a 278 °C se extruyeron en una prensa extrusora de dos husillos (JapanSteelWorks). La dosificación de los estabilizadores frente a la hidrólisis se realizó directamente en la entrada de la prensa extrusora por medio de una bomba. El polímero fundido se extrajo por una boquilla a través de un rodillo de descarga. La película se estiró en el factor 3,4 en dirección de la máquina a 116 °C y se realizó en un marco a 110 °C un estiramiento transversal en el factor 3,3. A continuación se termofijó la película a 225 °C y se relajó en dirección transversal en un 6 % a temperaturas de 200 °C a 180 °C. El espesor de la película final ascendió a 50 µm.
- 40

ES 2 378 600 T3

Las propiedades de las películas preparadas pueden deducirse de la siguiente tabla:

Tabla

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
R1	% en peso	60	60,6
MB1	% en peso	36	36
HStab 1	% en peso	3,0	3,0
HStab 2	% en peso	0,4	0,4
Alargador de cadena 1	% en peso	0,6	0,0
Espesor de la película	μm	50	50
Valor SV (tras la preparación de la película)		786	756
Valor SV tras 96 h a 110 °C en la autoclave con saturación de agua		635	607
Módulo E MD/TD	N/mm ²	4750/4670	4870/4730
Contracción en MD/TD	%	0,9/0,1	0,8/0,0
Densidad	g/cm ³	1,41	1,42
Transparencia según la norma ASTM D1003 / transparencia a 370 nm	%	29/0,5	30/0,5
Desviaciones de la viscosidad durante la producción en la extrusión con consecuencia de interrupción	Duración de la producción 24 h	ninguna	7

REIVINDICACIONES

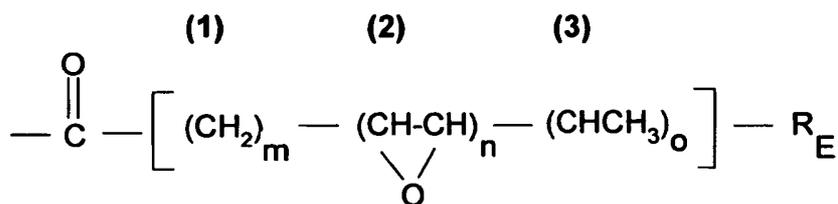
1. Película de poliéster orientada biaxialmente, que contiene el 0,25 – 20 % en peso (con respecto al peso de la película) de un estabilizador frente a la hidrólisis a base de ésteres de ácidos grasos epoxidados y/o glicéridos de ácidos grasos epoxidados así como un alargador de cadena.

5 2. Película de poliéster según la reivindicación 1, en la que el contenido de grupos carboxilo terminales de los poliésteres usados se encuentra en > 3 mmol/kg.

3. Película de poliéster según la reivindicación 1 ó 2, en la que más del 80 % en peso de los glicéridos de ácidos grasos epoxidados usados son ésteres de glicerina de fórmula 1,



10 en la que los restos R_1 , R_2 y R_3 independientemente entre sí tienen el siguiente significado:



en la que es
 $R_E = \text{CH}_3$ o H,
 $m = 1 - 40$,
 15 $n =$ hasta 10, y
 $o = 0 - 4$

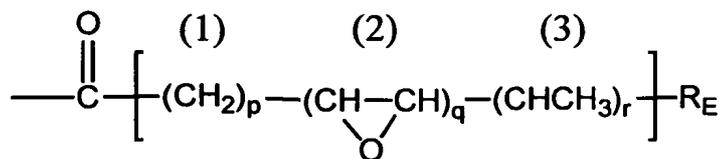
y en la que la sucesión de los grupos metileno (CH_2) (1), epóxido (CHOCH) (2) y (CHCH_3) (3) individuales es discrecional

20 y en la que restos $R_{1,2,3}$ con $m = 0$ están contenidos en mezclas de ésteres de glicerina en menos del 30 % en peso (con respecto al peso total de los ésteres de glicerina).

4. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que más del 90 % en peso de los ésteres de ácidos grasos epoxidados usados son ésteres de fórmula 2:



en la que R_4 tiene el siguiente significado:



25 en la que es
 $R_E = \text{CH}_3$ o H,
 $p = 1 - 40$,
 $q =$ hasta 10, y
 30 $r = 0 - 4$

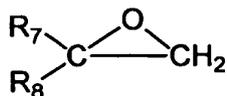
y en la que la sucesión de los grupos metileno (CH_2) (1), epóxido (CHOCH) (2) y (CHCH_3) (3) individuales es discrecional

y en la que el resto R_5 se describe mediante la siguiente fórmula 3:



35 en la que
 $s = 0 - 50$
 $R_6 = \text{H, OH o C}_t\text{H}_{(2t+1)}$ con $t = 3 - 10$
 O-R_4 , correspondiendo R_4 al resto R_4 de la fórmula 2.

5. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el índice de acidez de los estabilizadores frente a la hidrólisis usados se encuentra por debajo de 10 mg de KOH por gramo (norma DIN EN ISO 3682).
6. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que los estabilizadores frente a la hidrólisis presentan un contenido de oxígeno epoxidico de al menos el 1 % en peso.
7. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el glicérido de ácido graso epoxidado se selecciona de uno o varios aceites epoxidados del grupo que está constituido por aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de colza epoxidado, aceite de girasol epoxidado y aceite de pescado epoxidado.
8. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el éster de ácido graso epoxidado se selecciona de uno o varios ésteres de ácidos grasos epoxidados del grupo que está constituido por el éster 2-etilhexílico de ácidos grasos insaturados o mezclas de ácidos grasos de los ácidos grasos que son la base de aceite de colza, aceite de linaza, aceite de soja o aceite de pescado.
9. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el porcentaje de los glicéridos de ácidos grasos descritos mediante la fórmula 1 según la reivindicación 3 asciende en el porcentaje total de estabilizadores frente a la hidrólisis a > 50 % en peso.
10. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el alargador de cadena es un epóxido difuncional o polifuncional con al menos un grupo epóxido dispuesto de manera terminal en el extremo de la cadena de la molécula o de una cadena lateral.
11. Película de poliéster según la reivindicación 10, **caracterizada porque** el grupo epóxido terminal se describe mediante la fórmula 4:



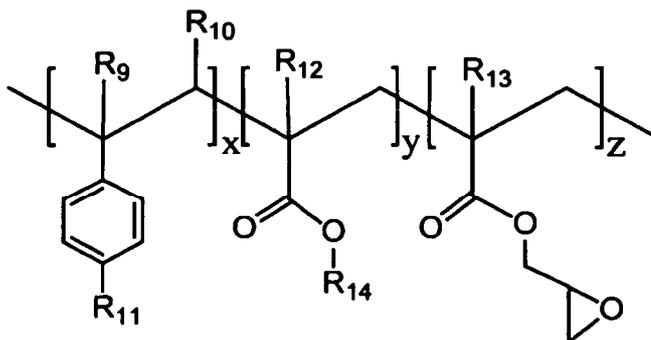
Fórmula 4

en la que

R₇ es H o un resto orgánico alifático o aromático discrecional y

R₈ es un resto orgánico alifático o aromático discrecional.

12. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el alargador de cadena es un polímero de fórmula 5:



Fórmula 5

en la que

R₉ - R₁₃ son independientemente entre sí H o un resto alquilo C₁-C₁₂,

R₁₄ es un grupo alquilo C₁-C₁₂,

x e y son independientemente entre sí un número entre 0 y 100,

x + y es superior a 0 y

z es un número entre 2 y 100.

13. Película de poliéster según la reivindicación 12, en la que el alargador de cadena está contenido en la película en menos del 2 % en peso y en al menos el 0,1 % en peso (con respecto al peso total de la película).

5 14. Procedimiento para la preparación de una película de poliéster según la reivindicación 1, en el que el fundido que corresponde a la composición de la película se extruye a través de una boquilla plana, la película así obtenida se extrae y se enfría rápidamente para la solidificación en uno o varios rodillos (rodillo de enfriamiento) como película previa en gran parte amorfa, a continuación se calienta la película de nuevo y se estira (se orienta) biaxialmente y la película estirada biaxialmente se termofija y se enrolla, **caracterizado porque** contiene el 0,25 - 20 % en peso (con respecto al peso de la película) de un estabilizador frente a la hidrólisis a base de ésteres de ácidos grasos epoxidados y/o glicéridos de ácidos grasos epoxidados así como un alargador de cadena.

15. Uso de una película de poliéster según la reivindicación 1 en aplicaciones exteriores, como cables de cinta plana, como laminado posterior de módulos solares y en aplicaciones de electroaislamiento.

10