

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 603**

51 Int. Cl.:
C08J 5/18 (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09013792 .8**
96 Fecha de presentación: **03.11.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2184312**
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 así como un procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:
11.11.2008 DE 102008056693

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;
Klein, Dagmar;
Kurz, Reiner;
Bröder, Dirk;
Hilkert, Gottfried y
Schäfer, Volker**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 378 603 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 así como un procedimiento para su preparación y su uso

5 La invención se refiere a una película resistente a la hidrólisis de un poliéster, cuyo espesor se encuentra en el intervalo de 11 μm a 500 μm . La película contiene al menos dos agentes protectores frente a la hidrólisis distintos y se caracteriza por su baja velocidad de hidrólisis y una baja tendencia a la formación de geles en la preparación. 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 poliéterimidadas o poliimidadas. Sin embargo éstos son claramente más caros que PET y por lo tanto con frecuencia no son ninguna solución por motivos económicos.

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 carbodiimidadas, 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 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 carbodiimidadas, 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, una y otra vez intervalos de producción con tendencia extrema a la formación de geles. Cuando el nivel de gel pasa a ser demasiado alto se llega a interrupciones y una producción de la película se vuelve temporalmente imposible. La producción debe interrumpirse entonces y la extrusión debe purgarse.

40 Además, los ésteres de ácidos grasos descritos allí tienen una alta presión de vapor debido a su peso molecular adecuadamente bajo en las condiciones de producción de poliésteres. Esto conduce por un lado a su desprendimiento de gases durante la producción con correspondiente molestia por olores y condensados de ésteres de ácidos grasos en partes de la instalación de producción y conduce además a una elevada migración de estas moléculas de la película, lo que en procesos de procesamiento secundarios puede conducir a problemas de adherencia en la laminación, metalización etc. Durante la preparación, estos compuestos alcanzan además el vacío de la prensa extrusora (en caso del uso de prensas extrusoras de dos/múltiples husillos) y ya no están a disposición en la película como estabilizador frente a la hidrólisis.

45 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 prepararse especialmente una película estable frente a la hidrólisis sin que se produzcan geles en volúmenes significativos en la preparación. A este respecto, la película debe poder prepararse de manera económica.

50 Este objetivo se alcanza mediante una película de poliéster estirada biaxialmente, que además de poliéster contiene del 0,1 % al 5 % 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 del 0,2 % al 10 % en peso (con respecto al peso de la película) de glicéridos de ácidos grasos epoxidados. A este respecto los ésteres de ácidos grasos epoxidados presentan un peso molecular promedio de al menos 425 g/mol.

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.

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.

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 en 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 todas los datos de cantidades mencionados en este párrafo se sigue sin tener en cuenta el agente protector frente a la hidrólisis.

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 μm y 20 μm y preferentemente entre 0,3 μm y 7 μm y de manera especialmente preferente entre 0,5 μm y 5 μm . Aditivos inorgánicos en forma de fibra tales como fibras de vidrio son inadecuados, dado que hacen que la producción de la película de poliéster sea no económica debido a las numerosas interrupciones.

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 μm y 5 μm y preferentemente entre 0,1 μm y 1 μm (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 y/o alargadores de cadena. Una selección de antioxidantes y estabilizadores UV adecuados se encuentra en el documento FR 2 812 299.

Además de los poliésteres según la invención, los pigmentos (o menos preferentemente polímeros incompatibles como pigmento blanco), los estabilizadores frente a la hidrólisis 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

anteriormente están contenidos en mezclas de tales ésteres habitualmente en más del 90 % y de manera especialmente preferente en más del 95 % en peso.

5 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.

10 Para la incorporación y para la eficacia de la acción de protección frente a la hidrólisis ha resultado favorable cuando 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.

15 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. Los ésteres de ácidos grasos epoxidados pueden haberse obtenido a partir de los aceites mencionados anteriormente mediante la reacción con los correspondientes alcoholes (o derivados de alcoholes adecuados). En la reacción con dioles se producen los diésteres de ácidos grasos especialmente preferentes.

20 Los agentes protectores frente a la hidrólisis reducen de manera tendencial 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 y empeoran el comportamiento de la película en procesos de laminado, mediante la adhesión más baja de los sistemas adhesivos usados habitualmente. Por tanto, la suma de ambos agentes protectores frente a la hidrólisis debe encontrarse convenientemente en <10 % en peso, preferentemente en < 7 % en peso y de manera especialmente preferente en <5 % en peso (con respecto al peso total de la película). La suma de ambos estabilizadores frente a la hidrólisis asciende habitualmente al menos al 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.

30 El porcentaje de los glicéridos de ácidos grasos descritos mediante la fórmula 1 en el porcentaje total de estabilizadores frente a la hidrólisis se encuentra habitualmente en > 40 % en peso. Especialmente es favorable un porcentaje superior al 66 % en peso y lo más favorable un porcentaje > 80 % en peso. El porcentaje de los ésteres de ácidos grasos descritos mediante la fórmula 2 en el porcentaje total de estabilizadores frente a la hidrólisis se encuentra convenientemente en > 5 % en peso y preferentemente en > 10 % en peso y de especialmente preferente en > 15 % en peso.

35 Estas proporciones de cantidad son ventajosas dado que se ha demostrado que la acción protectora frente a la hidrólisis de los glicéridos de ácidos grasos es mayor en un múltiplo de veces que los correspondientes ésteres de ácidos grasos. Los ésteres de ácidos grasos detienen la gelificación, sin embargo aportan incluso menos a la estabilización frente a la hidrólisis.

40 A este respecto se ha demostrado que la acción de los ésteres de ácidos grasos como estabilizadores frente a la hidrólisis es baja cuando el número promedio de los grupos epóxido por molécula es claramente inferior a 2. Por tanto, el número promedio de los grupos epóxido es en una forma de realización preferida superior a 1,5, de manera especialmente preferente superior a 1,6 y de manera muy especialmente preferente > 1,7. El número promedio de los grupos epóxido es un número promedio y no entero, porque también los ésteres de ácidos grasos se han obtenido por regla general de aceites naturales que están constituidos por una mezcla de distintos ácidos grasos. Sólo en caso de un porcentaje alto de ácidos grasos insaturados múltiples veces en el aceite de partida pueden obtenerse a partir de éste ésteres de ácidos grasos que alcanzan el contenido en grupos epóxido promedio descrito anteriormente, o en caso del uso de ésteres de ácidos grasos. De manera sorprendente se ha demostrado que ni los ésteres de ácidos grasos con alto número promedio de grupos epóxido (> 1,7 por molécula) ni incluso los diésteres de ácidos grasos contribuyen a la gelificación.

50 Los ésteres de ácidos grasos tienen, sin embargo, con frecuencia una desventaja, concretamente un peso molecular más bajo que los glicéridos de ácidos grasos. Esto conduce en caso de uso de las prensas extrusoras de múltiples husillos favorables de manera técnica de procedimiento, que funcionan todas con desgasificaciones, a una incorporación de estos compuestos en el vacío de la prensa extrusora, con el riesgo de deterioro potencial allí. Sobre todo conduce a que los porcentajes extraídos en el poliéster ni pueden estar a disposición como estabilizador frente a la hidrólisis ni pueden detener la gelificación mediante los glicéridos de ácidos grasos usados. El porcentaje no extraído en la desgasificación del fundido tiende entonces (en el procedimiento de preparación adicional) en la boquilla y en el bastidor de fijación al desprendimiento de gases con incorporación no deseada en el aire ambiente y condensaciones en piezas de la máquina más fría. Esta desventaja se evita cuando el peso molecular promedio de los ésteres de ácidos grasos epoxidados usados según la invención es mayor/igual a 425 g/mol. Se obtienen resultados especialmente buenos cuando el peso molecular es mayor/igual a 450 g/mol y los mejores resultados

cuando el peso molecular se encuentra por encima de 550 g/mol. Cuando se trata de un éster epoxidado puro (contenido > 95 % en peso) entonces estos límites se refieren a esta sustancia mencionada usada. Cuando se trata de ésteres epoxidados de fuentes naturales, que no se aislaron de manera especial, no puede determinarse siempre fácilmente el peso molecular (de tales mezclas de ésteres de ácidos grasos epoxidados). Entonces se determina la composición de ácidos grasos del aceite de partida y a continuación se parte de una reacción completa con el/los alcohol/es seleccionados para la formación de ésteres de ácidos grasos y de una epoxidación completa (para la determinación de la composición de ácidos grasos porcentual se emplea el procedimiento 3.7 en el capítulo 7 del Schweizerischen Lebensmittelbuch [actualizado en julio de 2000], a este respecto se forman los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) mediante transmetilación alcalina de los ésteres de ácidos grasos en alimentos, que a continuación se determinan por medio de CG/FID). De ese modo pueden calcularse los pesos moleculares promedio. Cuando el aceite de partida es desconocido, el aceite epoxidado debe separarse a través de CG o cromatografía de líquidos, deben determinarse los componentes individuales por medio de espectroscopia de masas y así se determina el peso molecular promedio. Los diésteres de ácidos grasos preferidos presentan volatilidades especialmente bajas.

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. 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, alquilden-bisfenoles, alquil-fenoles, compuestos de hidroxibencilo, acil-amino-fenoles y propionatos de hidroxifenilos (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.

Los agentes protectores frente a la hidrólisis se dosifican preferentemente de manera directa en la preparación de películas en la prensa extrusora. Preferentemente se usan prensas extrusoras de múltiples husillos (al menos 2 husillos).

Los agentes protectores frente a la hidrólisis pueden introducirse también a través de la tecnología de mezcla básica. Es decir el agente protector frente a la hidrólisis se introduce 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.

La película según la invención se prepara en general según procedimientos de extrusión en sí conocidos y tiene una 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 habitualmente superior a 10 µm e inferior a 500 µm y de manera especialmente preferente > 40 µm 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 0,1µm 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 de grupos carboxilo terminales. Tales materias primas se describen entre otros en el documento EP-A-0 738 749. En una realización preferida, el contenido en 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, se estira (se orienta) biaxialmente y la película estirada biaxialmente se termofija. En la zona de la extrusión ha resultado favorable, a este respecto, cuando 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. 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 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.

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.

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.

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 glicéridos de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos epoxidados, con los que los ésteres de ácidos grasos usados no cumplen las condiciones mencionadas en este caso, pudo aumentarse esencialmente la productividad, dado que se llegó a pocas interrupciones debido a la gelificación.

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 la autoclave con saturación de vapor de agua y 110 °C aún un valor SV superior a 600 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.

Las películas que se estabilizan por medio de los estabilizadores frente a la hidrólisis 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.

Otra aplicación son por ejemplo cables de cinta plana en automóviles. Para ello se laminan películas (preferentemente de 12 - 200 µm) por medio de un adhesivo de termosellado (por ejemplo EKP-Heißsiegellack 230 de la empresa EKP Verpackungslacke GmbH (Alemania)) con cobre. Los materiales compuestos que contienen poliéster con agentes protectores frente a la hidrólisis, 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).

Otra aplicación preferida es el uso en el 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 de los estabilizadores frente a la hidrólisis 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 habitualmente a > 25 µm y de manera especialmente preferente a > 45 µm.

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 de los estabilizadores frente a la hidrólisis se encuentra en los intervalos preferidos. Se alcanzan propiedades mecánicas especialmente buenas cuando el porcentaje de los glicéridos de ácidos grasos es superior al 80 % en peso, con respecto al porcentaje total de estabilizadores frente a la hidrólisis. Especialmente pueden conseguirse entonces los valores de resistencia cuando la proporción de estiramiento en ambas direcciones es superior a 3,1 o mejor superior a 3,3.

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 de los estabilizadores frente a la hidrólisis se encuentra en los intervalos preferidos y/o cuando la temperatura de fijación máxima asciende al menos a 200 °C.

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)

La viscosidad estándar SV se mide (respaldada por 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

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 contracción se obtiene a partir de la ecuación

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

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

5 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.

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.

10 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).

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

Las películas (10 • 2 cm) se ponen en un alambre en la autoclave (Adolf Wolf SANOKlav tipo: ST-MCS-204) y se llena la 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 la 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 en oxígeno epoxidico del 8,9 % de Arkema, EE.UU.. El aceite de linaza corresponde a la fórmula 1 con las variables en las dimensiones allí indicadas.

Estabilizador frente a la hidrólisis 2 (HStab 2)

Dioleato de propilenglicol epoxidado (componente principal) con un contenido en oxígeno epoxidico del 4,6 % de Arkema, EE.UU. (Vikoflex 5075). El peso molecular promedio se determinó con 605, el número promedio de grupos epóxido por molécula se encontraba en 1,85. Hstab 2 corresponde a la fórmula 2 con las variables en las dimensiones allí indicadas.

Estabilizador frente a la hidrólisis 3 (HStab 3)

5 Éster 2-hexilético de los ácidos grasos de aceite de oliva epoxidados con un porcentaje de ácido epoxiesteárico (ácido oleico epoxidado) del 61 % en peso con un contenido en oxígeno epoxídico del 5,3 % en peso. El peso molecular promedio se encontraba en 415, el número promedio de los grupos epóxido por molécula se encontraba en 1,38. Hstab3 corresponde a la fórmula 2 con las variables en las dimensiones allí indicadas, sin embargo se encuentra el peso molecular fuera del intervalo según la invención.

Otras materias primas usadas

Materia prima R1 PET (Invista, DE), valor SV 790, contenido en grupos carboxilo terminales 22 mmol/kg, contenido en dietilenglicol 0,75 % en peso

10 Mezcla básica MB1 20 % en peso de TiO₂ (Hombitan LW-SU de Sachtleben, DE) y 80 % en peso de PET; valor SV 790; contenido en dietilenglicol el 1 % en peso, contenido en grupos carboxilo terminales 42 mmol/kg (adición de TiO₂ mediante incorporación en PET en una prensa extrusora de dos husillos)

Preparación de películas:

15 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.

20

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

Tabla

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
R1	% en peso	60,6	60,6	61
MB1	% en peso	36	36	36
HStab 1	% en peso	3,0	2,55	3,0
HStab 2	% en peso	0,4	0	
HStab 3	% en peso		0,85	0,0
Espesor de la película	µm	50	50	50
Valor SV (tras la preparación de la película)		770	762	772
Valor SV tras 96 h a 110 °C en la autoclave con saturación de agua		657	602	652
Módulo E MD/TD)	N/mm ²	4910/4790	4870/4730	4920/4820
Contracción en MD/TD	%	0,8/0,0	0,8/0,0	0,8/-0,1
Densidad	g/cm ³	1,417	1,419	1,421
Transparencia según la norma ASTM D1003 /transparencia a 370 nm	%	28 / 0,5	29/0,5	29,5/0,5 29,5 / 0,5
Desviaciones de la viscosidad durante la producción en la extrusión con consecuencia de interrupción	Duración de la producción 24 h	6	6	5

ES 2 378 603 T3

(continuación)

		Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Estabilizador frente a la hidrólisis en la trampa de condensación del vacío de la prensa extrusora en % del estabilizador frente a la hidrólisis usado en el tiempo de producción	%	2	16	1
Número de acontecimientos (X), en los que la producción debe interrumpirse durante varias horas debido a altos niveles de gel	X por día	0	0,4	1 (producción industrial continua producción industrial difícil)

discrecional

y en la que el resto R₅ se describe mediante la siguiente fórmula 3:



en la que

- 5 s = 0 – 50 y
 R₆ = H, OH o C_tH_(2t+1) con t = 3-10,
 O-((CH₂)_u-O)_v-Y con u = 2-5, v = 2-5000 e Y = H o CH₃ o O-R₄, correspondiendo R₄ al resto R₄ de la fórmula 2.

10 7. 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).

8. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la suma de ésteres de ácidos grasos epoxidados y glicéridos de ácidos grasos epoxidados asciende a menos del 10 % en peso (con respecto al peso de la película).

15 9. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la suma de ésteres de ácidos grasos epoxidados y glicéridos de ácidos grasos epoxidados asciende al menos al 1 % en peso (con respecto al peso de la película).

10. Película de poliéster según una de las reivindicaciones 5 a 9, en la que el porcentaje de los glicéridos de ácidos grasos descritos mediante la fórmula 1 en el porcentaje total de estabilizadores frente a la hidrólisis asciende a más del 40 % en peso.

20 11. Película de poliéster según una de las reivindicaciones 5 a 10, en la que el porcentaje de los ésteres de ácidos grasos descritos mediante la fórmula 2 en el porcentaje total de estabilizadores frente a la hidrólisis asciende a más del 5 % en peso.

12. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el número promedio de grupos epóxido por molécula de éster de ácido graso es superior a 1,5.

25 13. Película de poliéster según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el peso molecular promedio de los ésteres de ácidos grasos epoxidados es superior a 450 g/mol.

30 14. 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.

35 15. 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 0,1 – 5,0 % 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 el 0,2 – 10,0 % en peso (con respecto al peso de la película) de glicéridos de ácidos grasos epoxidados, presentando los ésteres de ácidos grasos epoxidados un peso molecular promedio de al menos 425 g/mol.

40 16. 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.