

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 925**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/06** (2006.01)  
**B32B 27/18** (2006.01)  
**B32B 27/20** (2006.01)  
**B32B 27/36** (2006.01)  
**B65D 65/40** (2006.01)  
**B65D 81/00** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09013938 .7**  
96 Fecha de presentación: **06.11.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2186633**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Lámina de poliéster multicapa blanca, orientada biaxialmente, con capa de cubierta de brillo metálico**

30 Prioridad:  
**12.11.2008 DE 102008056870**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.12.2012**

73 Titular/es:  
**MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH (100.0%)**  
**KASTELER STRASSE 45**  
**65203 WIESBADEN, DE**

72 Inventor/es:  
**JESBERGER, MARTIN;**  
**KLIESCH, HOLGER;**  
**KUHMAN, BODO y**  
**FISCHER, INGO**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 391 925 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Lámina de poliéster multicapa blanca, orientada biaxialmente, con capa de cubierta de brillo metálico

La invención se refiere a una lámina de poliéster multicapa, blanca por un lado, orientada biaxialmente, con capa de cubierta de brillo metálico, que comprende una capa base (B) que contiene un poliéster termoplástico y un pigmento blanco así como al menos una capa de cubierta (A). La capa de cubierta (A) contiene además de un pigmento blanco adicionalmente un pigmento colorante y negro de humo con un tamaño de grano predeterminado y en una cantidad determinada. La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de la lámina y a su uso.

Son conocidas conforme al estado de la técnica láminas de poliéster blancas u opacas orientadas biaxialmente, en especial para la aplicación de tapa de envases en forma de vaso para alimentos.

El documento EP 0 605 130 B1 describe una lámina compuesta multicapa coextruida con un espesor en el intervalo de 30 a 400  $\mu\text{m}$ . La lámina comprende una primera capa de poliéster turbia cristalina que esencialmente es opaca a la luz visible, presenta una densidad de más de 1,30  $\text{g}/\text{cm}^3$ , un espesor mayor que o igual a 25  $\mu\text{m}$  y un índice de deformación mayor que o igual a 2,5%. El índice de deformación se mide a una temperatura de 200°C y bajo una presión de 2 MPa. Además, la lámina comprende una segunda capa de poliéster transparente cristalina que es "substantially permeable to visible light" (substantialmente permeable a la luz visible) y que presenta una TOD (transmission optical density, densidad óptica de transmisión) de 0,005 a 0,2. Además, en el sentido de la invención se da todavía una transparencia de esta capa cuando están presentes en ella menos de 2% de partículas que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ .

El documento EP 1 176 004 A1 describe una lámina de poliéster blanca, orientada biaxialmente, con al menos una capa base (B) que debido a sus propiedades mecánicas especiales se adecua muy bien como lámina de cubierta, en especial como lámina de tapa para vasos de yogur. La lámina conocida se caracteriza porque el valor R es menor que/igual a 45  $\text{dN}/\text{mm}^2$  y la relación  $e_{\text{máx}}$  menor que/igual a 2,5. Mediante la observancia de estos valores la lámina tiene una menor tendencia a la deslaminación y muestra un buen comportamiento de desprendimiento del vaso. La lámina se caracteriza además por una buena opacidad, sin embargo presenta déficits en su fabricación (elaboración en rollos no óptima) y en sus propiedades ópticas.

El uso de silicatos laminares en láminas de poliéster orientadas biaxialmente es conocido conforme al estado de la técnica.

En el documento EP 1 489 131 A1 se describe la adición de mica y poliésteres aromáticos en monoláminas. Los pigmentos de efecto tienen aquí un diámetro de 0,5 a 125  $\mu\text{m}$  y se utilizaron en 0,5 a 30% en peso, basado en el peso total de la lámina. La lámina encuentra aplicación en pantallas de cristal líquido gracias a sus propiedades ópticas, como p.ej. reflexión.

Las láminas de poliéster blancas metalizadas, en especial para la aplicación de tapas de yogur, son conocidas conforme al estado de la técnica.

Las láminas blancas-metalizadas se utilizan en la tecnología de envasado como lámina de tapa. Actúa ventajosamente a este respecto en muchas aplicaciones además de la capa de brillo metálico deseada la densidad óptica. Sin embargo una baja transparencia de la tapa no es siempre deseada ni tampoco económica. Sin embargo el consumidor final asocia frecuentemente la capa de brillo metálico a la seguridad de que el alimento de debajo está especialmente bien protegido de los influjos medioambientales perjudiciales.

El documento EP-A-1 918 096 da a conocer una lámina multicapa cuya capa base contiene 2 - 35% en peso de pigmento blanco y 0,1 - 15% en peso de un pigmento que absorbe energía láser y dado el caso menos de 0,75% en peso de negro de humo. Los pigmentos que absorben energía láser pueden ser aquí silicatos como mica que están recubiertos, por ejemplo, con óxidos mixtos como trióxido de antimonio/óxido de estaño (ATO) u óxido de indio/óxido de estaño (ITO). La capa de cubierta de la lámina conforme al documento EP-A-1 918 096 contiene menos de 0,5% en peso de estos pigmentos que absorben energía láser, preferiblemente absolutamente nada.

El documento DE-A-10 2005 058 916 describe una lámina de poliéster blanca formada por una capa base y al menos una capa de cubierta, conteniendo la capa base de 3 a 15% en peso de un pigmento blanco y la capa de cubierta tanto un pigmento blanco como también un agente antiadherencia. Aquí no se mencionan partículas de mica recubiertas.

Ha sido por consiguiente objetivo de la presente invención proporcionar una lámina de poliéster blanca, orientada biaxialmente, con capa de cubierta de brillo metálico, en un paso de proceso sin subsiguiente metalización, en especial

para la aplicación como lámina de tapa en envases en forma de vaso, que se distingue frente a las láminas de poliéster blancas metalizadas establecidas en el mercado por propiedades mejoradas, entre las que se cuentan en especial:

- menor transparencia que las laminas de tapa conforme al estado de la técnica;
  - fuerte adherencia de la capa de brillo metálico sobre la lámina de poliéster;
- 5
- idoneidad de la tapa en el microondas.

El objetivo se alcanza conforme a la invención mediante una lámina de poliéster blanca, coextruida, orientada biaxialmente, con una capa base (B) de poliéster termoplástico y al menos una capa de cubierta (A) de poliéster termoplástico, caracterizada porque

10 a) la capa base (B) –que ocupa una proporción del 50 al 95% del grosor total de la lámina– contiene un pigmento colorante blanco en una concentración de 3 a 15% en peso, referida al peso total de la capa base (B), y

b) la capa de cubierta (A) contiene además de un pigmento colorante blanco en una concentración de 3 a 15% en peso adicionalmente un silicato laminar recubierto colorante en una concentración de 0,5 a 15% en peso y negro de humo en una concentración de 0,001 a 0,2% en peso, referidas respectivamente al peso total de la capa de cubierta (A),

15 en la que el silicato laminar es una mica que está recubierta con dióxido de titanio-rutilo o con dióxido de titanio y óxido de estaño.

La lámina blanca orientada biaxialmente conforme a la presente invención está constituida al menos por dos capas. Está compuesta pues por la capa base (B) y la capa de cubierta (A) aplicada por un lado por coextrusión sobre esta, conteniendo ambas capas al menos un pigmento blanco y conteniendo la capa de cubierta (A) adicionalmente un silicato laminar recubierto colorante en una concentración preferida de 0,5 a 15% en peso y negro de humo en una cantidad de 0,001 a 0,2% en peso.

20

La lámina conforme a la invención actúa de modo especialmente ventajoso en la aplicación de tapa para envases en forma de vaso en la industria alimentaria. Mientras que las láminas metalizadas presentan alteraciones en el microondas al calentar comidas preparadas, como p.ej. arroz con leche caliente, al aparecer descargas corona, con la lámina conforme a la invención se atiende esta aplicación sin alteraciones.

25

En la forma de realización preferida la lámina está constituida por tres o incluso más de tres capas, por ejemplo cuatro o cinco capas.

En el caso de la forma de realización preferida de tres capas la lámina está compuesta por la capa base (B), la capa de cubierta (A) y otra capa de cubierta (C) dispuesta frente a la capa de cubierta (A). Es especialmente preferido a este respecto la estructura de tres capas asimétrica (ABC), en la que la capa (C) representa una capa modificada de la capa base (B). La capa de cubierta (C) contiene además del pigmento blanco un agente antiadherencia que procura el mejor arrollamiento de la lámina.

30

Se encontró sorprendentemente que con el uso preferido de esencialmente  $TiO_2$  de tipo rutilo como pigmento colorante blanco, la lámina es menos susceptible al agrietamiento y la deslaminación. La adición del  $TiO_2$ , preferiblemente mediante la tecnología de mezcla madre, tiene la ventaja de que pueden corregirse ligeramente diferencias de color, p.ej. por propiedades no constantes del regenerado.

35

La adición de silicato laminar y negro de humo, preferiblemente mediante la tecnología de mezcla madre, para la generación de la capa de cubierta (A) de brillo metálico de aspecto de aluminio, se ha mostrado igualmente especialmente ventajosa. Mientras que en la adición directa de estos dos aditivos se formaron aglomerados y a consecuencia de ello aparecieron diferencias de color en la cara de brillo metálico, con la tecnología de mezcla madre se produce una capa con muy buena homogeneidad.

40

Polímeros utilizados para la capa base (B) y para la capa de cubierta (A).

**Capa base (B)**

- La capa base (B) de la lámina está compuesta por al menos 80% en peso, preferiblemente por al menos 85% en peso y con especial preferencia por al menos 90% en peso, de un poliéster termoplástico. Para ello son adecuados poliésteres de etilenglicol y ácido tereftálico (= poli(tereftalato de etileno), PET), de etilenglicol y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (= poli(2,6-naftalato de etileno), PEN), de 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano y ácido tereftálico (= poli(tereftalato de 1,4-ciclohexanodimetileno), PCDT) así como de etilenglicol, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico (= poli(2,6-naftalato-benzoato de etileno), PENBB). Son especialmente preferidos poliésteres que están compuestos por al menos 90% en peso, en especial por al menos 95% en peso, de unidades de etilenglicol y ácido tereftálico o de unidades de etilenglicol y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico. Las unidades monoméricas restantes proceden de otros dioles u otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Preferiblemente la capa base está compuesta por PET. Son otros dioles alifáticos adecuados por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, glicoles alifáticos de la fórmula general HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH, en la que n representa un número entero de 3 a 6 (en especial propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol y hexano 1,6-diol) o glicoles alifáticos ramificados con hasta 6 átomos de carbono. De los dioles cicloalifáticos son de mencionar los ciclohexanodioles (en especial el ciclohexano-1,4-diol).
- Otros dioles aromáticos adecuados corresponden por ejemplo a la fórmula HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH, en la que X representa -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -S- o -SO<sub>2</sub>-. Además son también bien adecuados bisfenoles de la fórmula HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH.

Otros ácidos dicarboxílicos aromáticos son preferiblemente ácidos bencenodicarboxílicos, ácidos naftalenodicarboxílicos (por ejemplo ácido naftaleno-1,4- o 1,6-dicarboxílico), ácidos bifenil-x,x'-dicarboxílicos (en especial ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico), ácidos difenilacetilén-x,x'-dicarboxílicos (en especial ácido difenilacetilén-4,4'-dicarboxílico) o ácidos estilben-x,x'-dicarboxílicos. De los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos son de mencionar ácidos ciclohexanodicarboxílicos (en especial ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico). De los ácidos dicarboxílicos alifáticos son especialmente adecuados los ácidos alcanos(C<sub>3</sub>-C<sub>19</sub>)dioicos, pudiendo ser la parte alcano de cadena lineal o ramificada.

- La preparación de los poliésteres puede realizarse p.ej. conforme al procedimiento de transesterificación conocido. A este respecto se parte de ésteres de ácidos dicarboxílicos y dioles que se hacen reaccionar con los catalizadores de transesterificación habituales, como sales de cinc, calcio, litio, magnesio y manganeso. Los productos intermedios se policondensan entonces en presencia de catalizadores de policondensación generales habituales, como trióxido de antimonio o sales de titanio. La preparación puede realizarse igualmente bien conforme al procedimiento de esterificación directa en presencia de catalizadores de policondensación. En este caso se parte directamente de los ácidos dicarboxílicos y los dioles.

**Capa de cubierta (A)**

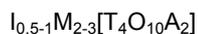
- Para la capa de cubierta (A) y para otras capas intermedias (D) y (E) eventualmente presentes se utilizan preferiblemente los mismos poliésteres que se indicaron anteriormente para la capa base (B). Adicionalmente se incorpora el pigmento colorante blanco con la tecnología de mezcla madre. Los silicatos laminares (mica) utilizados y el carbono (negro de humo) se incorporan igualmente preferiblemente en la capa de cubierta con la tecnología de mezcla madre.

**Pigmento colorante blanco**

- Para la consecución de las propiedades anteriormente indicadas, en especial el grado de blancura deseado de la lámina, se incorporan en la capa base (B) y en la capa de cubierta (A), pero eventualmente también en otras capas presentes, los pigmentos colorantes blancos necesarios. Se consideran p.ej. dióxido de titanio, carbonato cálcico, sulfato de bario, sulfuro de cinc u óxido de cinc. De modo preferido se utiliza TiO<sub>2</sub> como único pigmento colorante blanco. Se añade preferiblemente como mezcla madre de extrusión a la materia prima original. Son intervalos típicos para la concentración de TiO<sub>2</sub> en la mezcla madre de extrusión de 20 a 70% en peso. El dióxido de titanio puede ser tanto de tipo rutilo como de tipo anatasa. Preferiblemente se utiliza dióxido de titanio de tipo rutilo. El tamaño de grano del dióxido de titanio se encuentra por regla general entre 0,05 y 0,5 μm, preferiblemente entre 0,1 y 0,3 μm. La lámina obtiene mediante los pigmentos así incorporados en las concentraciones previstas un aspecto blanco brillante.

**Silicato laminar (mica) y negro de humo**

Los silicatos laminares (micas) tienen una composición química correspondiente a la siguiente fórmula general (fuente: Wikipedia, Freie Enzyklopadie):



5 I: cationes dodeca coordinados (potasio, sodio, calcio, bario, rubidio, cesio, amonio)

M: cationes hexacoordinados (litio, magnesio, hierro<sup>2+</sup>, manganeso, cinc, aluminio, hierro<sup>3+</sup>, cromo, vanadio, titanio)

T: cationes tetra coordinados (silicio, aluminio, hierro<sup>3+</sup>, boro, berilio)

A: anión (hidróxido, fluoruro, cloruro, óxido, sulfuro)

10 Las micas recubiertas con dióxido de titanio-rutilo han mostrado ser especialmente ventajosas para la incorporación en el poliéster. Estas cargas con aspecto argénteo se incorporan en concentraciones de hasta 50% en peso en el poliéster. Mediante la adición suplementaria de negro de humo pueden ajustarse correspondientemente los tonos de color, de manera que puede reajustarse de manera totalmente sorprendente el tono de color de la lámina de aluminio. Micas recubiertas especialmente adecuadas que han conducido a estos resultados brillantes totalmente inesperados son silicatos laminares recubiertos con dióxido de titanio y óxido de estaño de la firma Merck, DE, que  
15 pueden obtenerse en el mercado bajo el nombre comercial de Iriodin<sup>®</sup> 111. Como negros de humo adecuados se han mostrado los negros de humo industriales de la firma Cabot, Black Pearls 4750 y Black Pearls 4350. La proporción de componentes extraíbles conforme a la norma ISO 6209 con tolueno como disolvente se encuentra preferiblemente en < 0,1%. El índice de yodo de estos negros de humo se encuentra según los datos del fabricante en < 300 mg/g. El tamaño de partícula de las partículas primarias asciende, igualmente según los datos del  
20 fabricante, a < 1 µm, preferiblemente a < 0,5 µm, con especial preferencia a < 0,2 µm.

Para conseguir el grado de blancura deseado de mayor de 50 y la baja transparencia deseada de menor del 10%, la capa base (B) debe estar muy cargada. La concentración de pigmento colorante blanco para conseguir la baja  
25 transparencia deseada se encuentra por encima del 3% en peso, sin embargo por debajo del 15% en peso, preferiblemente por encima del 3,5% en peso, sin embargo por debajo del 14% en peso y con muy especial preferencia por encima del 4% en peso, sin embargo por debajo del 13% en peso, referida al peso total de la capa que lo contiene.

Para un incremento adicional del grado de blancura pueden añadirse blanqueadores ópticos adecuados a la capa base y/o a la capa (C). Son blanqueadores ópticos adecuados por ejemplo Hostalux<sup>®</sup> KS de la firma Clariant o Eastobrite<sup>®</sup> de la firma Eastman.

30 En la lámina conforme a la invención el espesor de la capa de cubierta (A) es en general mayor de 1,0 µm y menor de 8,0 µm y se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 7,0 µm, con especial preferencia en el intervalo de 2,0 a 6,0 µm.

35 La capa base (B) como también las otras capas (A) y (C) pueden contener adicionalmente aditivos habituales, como p.ej. estabilizadores. Se añaden de modo habitual al polímero o a la mezcla de polímeros antes de la fusión. Como estabilizadores se utilizan por ejemplo compuestos de fósforo como ácido fosfórico o ésteres del ácido fosfórico.

El espesor total de la lámina de poliéster conforme a la presente invención puede variar dentro de amplios límites. Asciende a 12 a 250 µm, preferiblemente a 23 a 200 µm, con especial preferencia a 36 a 150 µm, suponiendo la capa base (B) una proporción de preferiblemente 50 a 95% del grosor total de la lámina.

**Procedimiento de fabricación**

40 Es también objeto de la presente invención un procedimiento para la fabricación de las láminas conforme a la invención. Comprende los siguientes pasos:

Fabricación de una lámina multicapa formada por una capa base (B) y al menos una capa de cubierta (A) mediante coextrusión y conformación de las masas fundidas como una película de masa fundida plana, así como a continuación de esto

45 Fabricación de una lámina precabada por enfriamiento de la película de masa fundida en un cilindro entregador,

Estiramiento biaxial de la lámina precabada en dirección longitudinal y transversal y

Termofijación de la lámina estirada biaxialmente.

5 En primer lugar el polímero o la mezcla de polímeros de las distintas capas se comprime y fluidifica en una extrusora. Para la conformación de las masas fundidas como una película de masa fundida plana las masas fundidas se comprimen simultáneamente a través de una boquilla de ranura lineal y la lámina multicapa extruida se entrega a un cilindro entregador en el que la masa fundida se enfría dando una lámina precabada solidificada.

10 El estiramiento biaxial se lleva a cabo en general secuencialmente. A este respecto se estira preferiblemente primero en dirección longitudinal (es decir en la dirección de la máquina = dirección DM) y a continuación en dirección transversal (es decir perpendicularmente a la dirección de la máquina = DT). El estiramiento en dirección longitudinal se lleva a cabo con ayuda de dos cilindros de giro rápido distinto conforme a la relación de estiramiento pretendida. Para el estiramiento en dirección transversal se utiliza en general una correspondiente rama de pinzas.

15 La temperatura a la que puede llevarse a cabo el estiramiento biaxial del poliéster en general puede variar en un intervalo relativamente amplio y se rige por las propiedades deseadas de la lámina. El estiramiento longitudinal se lleva a cabo en general a aprox. 80 a 140°C y el estiramiento transversal a aprox. 80 a 150°C. La relación de estiramiento longitudinal ( $\lambda$ -DM) se encuentra aquí en el intervalo de 2,0 a 1 a 5 a 1. La relación de estiramiento transversal ( $\lambda$ -DT) se encuentra en general en el intervalo de 2,5 a 1 a 5,0 a 1. Antes del estiramiento transversal puede recubrirse una o ambas superficies de la lámina por el conocido procedimiento in-line. El recubrimiento in-line puede servir por ejemplo para una adherencia mejorada de una tinta de imprenta a aplicar eventualmente más tarde, pero también para la mejora del comportamiento antiestático o del comportamiento de procesamiento.

20 En la termofijación subsiguiente la lámina se mantiene durante un periodo de aproximadamente 0,1 a 10 s a una temperatura de aprox. 150 a 250°C. A continuación la lámina se enfría y se enrolla de modo habitual.

25 Preferiblemente después del estiramiento biaxial una o ambas superficies de la lámina se tratan adicionalmente por tratamiento corona o a la llama conforme a uno de los métodos conocidos. La intensidad del tratamiento se encuentra en general por encima de 50 mN/m.

La lámina conforme a la invención es adecuada como material de envases para alimentos y condimentos, en especial como lámina de tapa para recipientes de alimentos como p.ej. vasos de yogur. La lámina es adecuada además sobresalientemente para el envasado de alimentos y condimentos sensibles a la humedad y/o el aire que se envasen igualmente en tales vasos.

30 La lámina conforme a la presente invención presenta además propiedades ópticas sobresalientes, presenta propiedades de procesamiento ulterior sobresalientes y una destacada elaboración en rollos. La lámina es adecuada debido a su muy buen manejo y sus muy buenas propiedades de procesamiento, en especial para el procesamiento en máquinas de alta velocidad. Además la lámina seduce por un grado de blancura sobresaliente y una capa de cubierta (A) de brillo metálico que confiere a la lámina adicionalmente un aspecto muy atractivo y publicitariamente eficaz.

35 En la fabricación de la lámina se garantiza que el regenerado, que se forma p.ej. como recorte durante la fabricación de las láminas en una cantidad de aprox. 20 a 60% en peso, referida al peso total de la lámina, puede alimentarse de nuevo a la extrusión sin que por ello se afecten negativamente las propiedades físicas y ópticas de la lámina.

La Tabla siguiente (Tabla 1) resume las propiedades más importantes de las láminas conforme a la invención de nuevo en un vistazo:

40

Tabla 1

	preferido	especialmente preferido	muy especialmente preferido	unidad	método de medición
<b>Capa base (B)</b>					
Concentración de carga de colorante blanco	3,0 a 15,0	3,5 a 14,0	4,0 a 13,0	%	interno
<b>Capa de cubierta (A)</b>					
Concentración de carga de colorante blanco	3,0 a 15,0	3,5 a 14,0	4,0 a 13,0	%	interno
Concentración de carga del silicato laminar (Mica)	0,5 a 15,0	1,0 a 14,0	1,5 a 13,0	%	interno
Diámetro de partícula $d_{50}$ del silicato laminar (Mica)	0,5 a 20,0	1,0 a 17,5	1,5 a 15,0	$\mu\text{m}$	v. descripción
Concentración de carga del negro de humo	0,001 a 0,2	0,005 a 0,15	0,01 a 0,10	%	interno
Espesor de la capa de cubierta	1 a 8	1,5 a 7,0	2,0 a 6,0	$\mu\text{m}$	interno
Brillo (60°)	< 45	< 40	< 35		DIN 67530
<b>Propiedades de la lámina</b>					
Espesor de la lámina	12 a 250	23 a 200	36 a 150	$\mu\text{m}$	interno
Grado de blancura de la lámina (capa de cubierta (A))	> 50	> 53	> 56		v. descripción
Transparencia de la lámina	< 10	< 8	< 6	%	ASTM 1033-77
Índice de amarillez de la lámina	< 100	< 90	< 80		ASTM 1925-70

Para la caracterización de las materias primas y de las láminas en el marco de la presente solicitud se utilizaron los siguientes métodos de medición:

5 DIN = Deutsches Institut für Normung

ASTM = American Society for Testing and Materials

#### Transparencia

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

#### Índice de amarillez

10 El índice de amarillez de la lámina se determina conforme a la norma ASTM D 1925-70 mediante un espectrofotómetro de tipo lambda 12 de la firma Perkin Elmer (EEUU), luz normalizada D65, observador normalizado a 10°. A partir de los valores cromáticos normalizados X, Y y Z se realiza el cálculo del índice de amarillez YI conforme a la ecuación

$$YI = [100 \cdot (1,28 \cdot X - 1,06 \cdot Z)] / Y$$

#### Grado de blancura

El grado de blancura se determina conforme a Berger, poniendo por regla general más de 20 capas de láminas unas sobre otras. La determinación del grado de blancura se realiza con ayuda del fotómetro de reemisión eléctrico ELREPHO de la firma Zeiss, Oberkochen (DE), luz normalizada C, observador normalizado a 2°. El grado de blancura WG se define como

$$WG = RY + 3RZ - 3RX$$

en donde RX, RY, RZ son correspondientes factores de reflexión utilizando un filtro de medición de color X, Y, Z. Como patrón de blancura se utiliza una pieza prensada de sulfato de bario (DIN 5033, parte 9). Una descripción detallada se da p.ej. en Hans Loos, Farbmessung, Verlag Beruf und Schule, Izehoe (1989).

#### Valor SV (viscosidad estándar)

La viscosidad estándar SV (DCE) se mide conforme a la norma DIN 53726 en ácido dicloroacético a una temperatura de 25°C. La viscosidad intrínseca (IV) se calcula como sigue a partir de la viscosidad estándar:

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

#### 15 Brillo

El brillo se determina conforme a la norma DIN 67 530. Se mide el valor de reflexión como valor característico óptico para la superficie de una lámina. Conforme a las normas ASTM-D 523-78 e ISO 2813 se ajusta un ángulo de irradiación de 60°C. Un rayo de luz incide con el ángulo de irradiación ajustado sobre la superficie de ensayo plana y se refleja o dispersa por esta. Los rayos de luz que inciden sobre el receptor fotoeléctrico se registran como magnitudes eléctricas proporcionales. El valor de medición es adimensional.

#### Medición del diámetro $d_{50}$ medio

La determinación del diámetro  $d_{50}$  medio se lleva a cabo mediante láser en un Malvern Master Sizer conforme al método estándar (otros aparatos de medición son p.ej. Horiba LA 500 o Sympatec Helos, que utilizan el mismo principio de medición). Las muestras se ponen para ello en una cubeta con agua y estas se ajustan entonces en el aparato de medición. El proceso de medición es automático e incluye también la determinación matemática del valor  $d_{50}$ .

El valor  $d_{50}$  se determina a este respecto conforme a la definición de la curva de frecuencias acumuladas (relativas) de la distribución granulométrica: el punto de corte del valor del 50% de las ordenadas con la curva de frecuencias acumuladas proporciona sobre el eje de abscisas inmediatamente el valor  $d_{50}$  deseado. Como es de entender se explica más detalladamente en la Figura 1.

#### Medición del ángulo de contacto

La determinación del ángulo de contacto se realiza mediante el aparato de medición DAS-100 de la firma Krüss GmbH, Alemania.

#### Ejemplo 1

Se secaron virutas de poli(tereftalato de etileno) que contenían dióxido de titanio de tipo rutilo como pigmento blanco durante un periodo de 2 h a una temperatura de 155°C y se alimentaron a la extrusora para la capa base (B). Paralelamente a esto se secaron virutas de poli(tereftalato de etileno) que contenían mica recubierta y negro de humo en las mismas condiciones y se alimentaron a la extrusora para la capa de cubierta (A). Se secaron igualmente otras virutas para la capa de cubierta (C) que contenían dióxido de titanio y un agente antiaherencia para mejorar la capacidad de arrollamiento y se alimentaron a la extrusora para la capa de cubierta (C).

Entonces se fabricó por coextrusión y subsiguiente orientación escalonada en dirección longitudinal y transversal una lámina blanca de tres capas con la estructura ABC y un espesor total de 50  $\mu\text{m}$ . El espesor de las capas de cubierta (A) y (C) ascendió respectivamente a 5  $\mu\text{m}$ .

Capa de cubierta (A), mezcla de:

## ES 2 391 925 T3

5	56% en peso	poli(tereftalato de etileno) con un valor SV de 800,
	14% en peso	mezcla madre de la firma Sukano (Schindellegi, CH) con 50% en peso de dióxido de titanio (diámetro de partícula medio del dióxido de titanio aprox. 0,3 $\mu\text{m}$ ) y
	30% en peso	mezcla madre de 69,99% en peso de poli(tereftalato de etileno) (valor SV de 800) y 30% en peso de Iriodin 111 (silicato laminar recubierto con dióxido de titanio y óxido de estaño de la firma Merck, DE, valor $d_{50} = 12 \mu\text{m}$ ) y 0,01% de negro de humo del tipo Black Pearls 4750 de la firma Cabot.

Capa base (B), mezcla de:

10	86% en peso	poli(tereftalato de etileno) con un valor SV de 800 y
	14% en peso	mezcla madre de la firma Sukano (Schindellegi, CH) con 50% en peso de dióxido de titanio (diámetro de partícula medio del dióxido de titanio aprox. 0,3 $\mu\text{m}$ ).

Capa de cubierta (C), mezcla de:

15	70% en peso	poli(tereftalato de etileno) con un valor SV de 800,
	14% en peso	mezcla madre de la firma Sukano (Schindellegi, CH) con 50% en peso de dióxido de titanio (diámetro de partícula medio del dióxido de titanio aprox. 0,3 $\mu\text{m}$ ) y
	16% en peso	mezcla madre de 97,5% en peso de poli(tereftalato de etileno) (valor SV de 800) y 2,5% en peso de Sylobloc 44 H ( $\text{SiO}_2$ sintético de la firma Grace, diámetro medio = 2,5 $\mu\text{m}$ )

Las condiciones de fabricación en los distintos pasos del procedimiento fueron:

20	Extrusión	Temperaturas	Capa A	280	°C
			Capa B	280	°C
			Capa C	280	°C
		Temperatura del cilindro entregador		20	°C
	Estiramiento longitudinal	Temperatura de calentamiento		70-90	°C
		Temperatura de estiramiento		85	°C
25		Relación de estiramiento longitudinal		3,2	
	Estiramiento transversal	Temperatura de calentamiento		100	°C
		Temperatura de estiramiento		115	°C
		Relación de estiramiento transversal		3,2	
	Fijación	Temperatura		230	°C
30		Duración		3	s

Se obtuvo una lámina con una óptica muy buena (transparencia, índice de amarillez, grado de blancura) y un comportamiento de procesamiento muy bueno. La lámina mostró en la cara A el aspecto metálico deseado.

### Ejemplo 2

35 En comparación con el Ejemplo 1 se modificó ahora solamente la capa de cubierta (A). Además, la lámina se recubrió in-line sobre la capa de cubierta (C) con un copolímero de acrilato después del estiramiento longitudinal y antes del estiramiento transversal. A este respecto se utilizó un recubrimiento de copolímero de acrilato que está descrito en el Ejemplo 1 en el documento EP 0 144 948 B2. El peso seco del recubrimiento ascendió a 0,035  $\text{g/m}^2$  con un espesor de recubrimiento seco de 0,03  $\mu\text{m}$ . El ángulo de contacto con agua sobre la capa de cubierta (C) ascendió a 72,9°.

Todos los demás parámetros se mantuvieron como en el Ejemplo 1.

Capa de cubierta (A), mezcla de:

- |   |             |  |
|---|-------------|--|
| 5 | 36% en peso | poli(tereftalato de etileno) con un valor SV de 800,   |
|   | 14% en peso | mezcla madre de la firma Sukano (Schindellegi, CH) con 50% en peso de dióxido de titanio (diámetro de partícula medio del dióxido de titanio aprox. 0,3 $\mu\text{m}$ ) y  |
|   | 50% en peso | mezcla madre de 69,99% en peso de poli(tereftalato de etileno) (valor SV de 800) y 30% en peso de Iriodin 111 Rutil Feinsatin (mica recubierta con dióxido de titanio y óxido de estaño de la firma Merck, DE, valor $d_{50}$ = 12 $\mu\text{m}$ ) y 0,01% de negro de humo Black Pearls 4750 de la firma Cabot. |
- 10 Se obtuvo una lámina con una óptica muy buena (transparencia, índice de amarillez, grado de blancura) y un comportamiento de procesamiento muy bueno. Conforme a la invención la lámina posee una capa de brillo metálico. No es precisa una metalización para el aspecto publicitariamente eficaz. La lámina, debido a la presencia del adhesivo acrílico en la superficie libre de la capa de cubierta (C), puede imprimirse con tintas de imprenta habituales.

#### Ejemplo comparativo 1

- 15 Se modificó el Ejemplo 1 y se produjo con la siguiente estructura ABA:

Capa base (B):

- |  |             |  |
|--|-------------|--|
|  | 86% en peso | poli(tereftalato de etileno) con un valor SV de 800 y  |
|  | 14% en peso | mezcla madre de la firma Sukano (Schindellegi, CH) con 50% en peso de dióxido de titanio (diámetro de partícula medio del dióxido de titanio aprox. 0,3 $\mu\text{m}$ ). |
- 20 Capa de cubierta (A) y capa de cubierta (C), mezcla de:
- |    |             |   |
|----|-------------|---|
|    | 70% en peso | poli(tereftalato de etileno) con un valor SV de 800,  |
|    | 14% en peso | mezcla madre de la firma Sukano (Schindellegi, CH) con 50% en peso de dióxido de titanio (diámetro de partícula medio del dióxido de titanio aprox. 0,3 $\mu\text{m}$ ) y                           |
| 25 | 16% en peso | mezcla madre de 97,5% en peso de poli(tereftalato de etileno) (valor SV de 800) y 2,5% en peso de Sylobloc 44 H ( $\text{SiO}_2$ sintético de la firma Grace, diámetro medio = 2,5 $\mu\text{m}$ ). |

Todos los demás parámetros del Ejemplo 1 se mantuvieron. La lámina no cumplió las propiedades ópticas exigidas (transparencia, brillo). La capa de brillo metálico publicitariamente eficaz no estaba presente. Para aplicar posteriormente esta capa de brillo metálico sería preciso otra etapa de trabajo, p.ej. una metalización.

#### Ejemplo comparativo 2

- 30 La lámina del Ejemplo comparativo 1 se metalizó con aluminio en otra etapa de trabajo. La lámina cumplió todas las propiedades ópticas, sin embargo no era adecuada para el uso en microondas.

Los resultados de los ejemplos conforme a la invención y de los ejemplos comparativos están resumidos a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2

	Transparencia %	Grado de blancura, medido en		Índice de amarillez	Brillo (60°)		Capa de cubierta (A) de brillo metálico	Lámina adecuada para horno de microondas
		Capa de cubierta (A)	Capa de cubierta (C)		Capa de cubierta (A)	Capa de cubierta (C)		
Ejemplo 1	3,4	62	84	69	34	88	si	si
Ejemplo 2	1,8	58	80	57	25	87	si	si
EC 1	28	95	94	38	89	88	no	si
EC 2	0,01 <sup>A</sup>	95 <sup>B</sup>	94 <sup>B</sup>	38 <sup>B</sup>	89 <sup>B</sup>	88 <sup>B</sup>	si	no

Para el Ejemplo comparativo 2:  
A = medido después de la metalización  
B = medido después de la metalización  
EC = Ejemplo comparativo

## REIVINDICACIONES

1. Lámina de poliéster blanca, coextruida, orientada biaxialmente, con una capa base (B) de poliéster termoplástico y al menos una capa de cubierta (A) de poliéster termoplástico, caracterizada porque
- 5 a) la capa base (B) –que ocupa una proporción del 50 al 95% del espesor total de la lámina– contiene un pigmento colorante blanco en una concentración de 3 a 15% en peso, referida al peso total de la capa base (B), y
- b) la capa de cubierta (A) contiene además de un pigmento colorante blanco en una concentración de 3 a 15% en peso adicionalmente un silicato laminar recubierto colorante en una concentración de 0,5 a 15% en peso y negro de humo en una concentración de 0,001 a 0,2% en peso, referidas respectivamente al peso total de la capa de cubierta (A),
- 10 en la que el silicato laminar es una mica que está recubierta con dióxido de titanio-rutilo o con dióxido de titanio y óxido de estaño.
2. Lámina de poliéster conforme a la reivindicación 1, caracterizada porque posee una estructura de tres capas y además de la capa base (B) y la capa de cubierta (A) adicionalmente otra capa de cubierta (C) de poliéster termoplástico dispuesta frente a la capa de cubierta (A), que contiene además de un pigmento colorante blanco
- 15 adicionalmente un agente antiadherencia.
3. Lámina de poliéster conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque como poliéster termoplástico contiene policondensados de etilenglicol y ácido tereftálico, de etilenglicol y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, de 1,4-bis-hidroximetilciclohexano y ácido tereftálico, así como de etilenglicol, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico y ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico.
- 20 4. Lámina de poliéster conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque como pigmento colorante blanco contiene dióxido de titanio, carbonato cálcico, sulfato de bario, sulfuro de cinc u óxido de cinc.
5. Lámina de poliéster conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque como pigmento colorante blanco contiene dióxido de titanio de tipo rutilo o de tipo anatasa, que se añade como mezcla madre de extrusión a la materia prima original.
- 25 6. Lámina de poliéster conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque como pigmento colorante blanco contiene dióxido de titanio de tipo rutilo que posee un tamaño de grano medio en el intervalo de 0,05 a 0,5  $\mu\text{m}$ .
7. Lámina de poliéster conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque como silicato laminar contiene un compuesto inorgánico con una composición química correspondiente a la siguiente fórmula general:
- 30
- $$I_{0,5-1}M_{2-3}[T_4O_{10}A_2]$$
- en la que significan
- I: cationes dodecaordinados seleccionados del grupo constituido por potasio, sodio, calcio, bario, rubidio, cesio,
- 35 amonio,
- M: cationes hexacoordinados seleccionados del grupo constituido por litio, magnesio, hierro<sup>2+</sup>, manganeso, cinc, aluminio, hierro<sup>3+</sup>, cromo, vanadio, titanio,
- T: cationes tetracoordinados seleccionados del grupo constituido por silicio, aluminio, hierro<sup>3+</sup>, boro, berilio y
- A: aniones seleccionados del grupo constituido por hidróxido, fluoruro, cloruro, óxido, sulfuro.
- 40 8. Lámina de poliéster conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque posee un grado de blancura de mayor de 50 y una transparencia de menor del 10% y porque contiene pigmento colorante blanco en una concentración en el intervalo del 4 al 13% en peso, referida al peso total de la capa que contiene el pigmento colorante blanco.
9. Lámina de poliéster conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque posee

un espesor total en el intervalo de 12 a 250  $\mu\text{m}$ .

5 10. Procedimiento para la fabricación de una lámina de poliéster conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 9 por coextrusión y conformación de las masas fundidas como una película de masa fundida plana, fabricación de una lámina preacabada por enfriamiento de la película de masa fundida plana en uno o varios cilindros entregadores, estiramiento biaxial de la lámina preacabada en dirección longitudinal y transversal y termofijación de la lámina estirada biaxialmente.

10 11. Procedimiento conforme a la reivindicación 10, caracterizado porque el estiramiento biaxial se lleva a cabo secuencialmente, estirándose primero en dirección longitudinal y luego en dirección transversal y ajustándose la relación de estiramiento longitudinal en el intervalo de 2,0 a 1 a 5 a 1 y la relación de estiramiento transversal en el intervalo de 2,5 a 1 a 5,0 a 1, y porque la lámina dado el caso para la termofijación se mantiene durante un periodo de 0,1 a 10 s a una temperatura de 150 a 250°C y/o porque dado el caso después del estiramiento biaxial se tratan adicionalmente una o ambas superficies de la lámina por tratamiento corona o a la llama, encontrándose la intensidad del tratamiento por encima de 50 mN/m.

15 12. Uso de una lámina conforme a una de las reivindicaciones 1 a 9, fabricada conforme a un procedimiento de las reivindicaciones 10 u 11, como material de envase para alimentos y condimentos.

13. Uso de una lámina conforme a la reivindicación 12 para el envasado de alimentos y condimentos sensibles a la humedad y/o el aire.

14. Uso de una lámina conforme a una o conforme a varias de las reivindicaciones 1 a 9 para el procesamiento en máquinas envasadoras de alta velocidad.

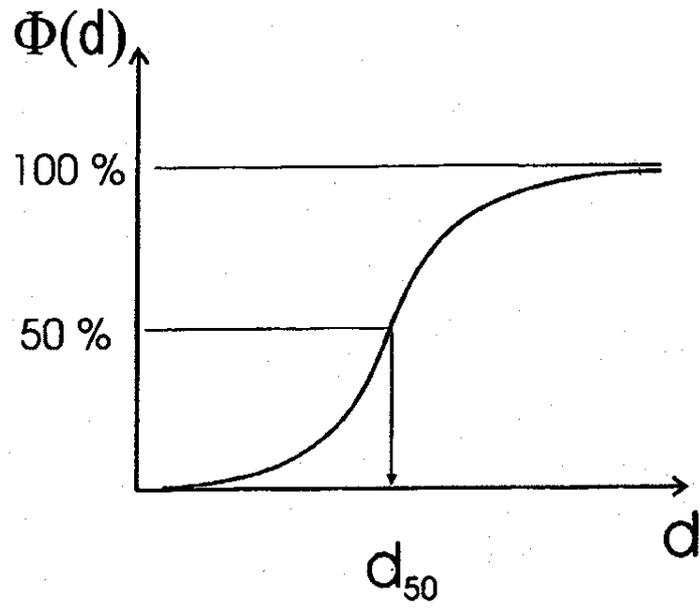


Figura 1