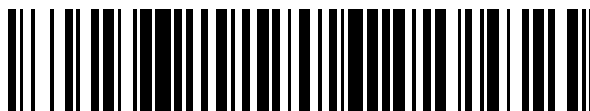


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 265**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

B65D 88/16 (2006.01)

D01D 5/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2009** **E 09735244 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013** **EP 2281014**

54 Título: **Proceso para la preparación de una película opaca de poliéster**

30 Prioridad:

24.04.2008 EP 08007913

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.10.2013

73 Titular/es:

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)

P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA

72 Inventor/es:

BASHIR, ZAHIR;
WARD, IAN, MACMILLAN;
THOMPSON, GLEN, PETER y
UNWIN, ANTHONY, PAUL

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 427 265 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

Proceso para la preparación de una película opaca de poliéster

- 5 La invención se refiere a un proceso para la preparación de una película opaca a partir de una composición termoplástica de poliéster, que comprende las etapas de:

a) extrudir la composición de poliéster a través de un troquel de ranura, y templarla para formar una película sustancialmente amorfa;

- 10 b) calentar la película amorfa al tiempo que se aplica una relación de estiramiento en dirección longitudinal para formar una película orientada;

c) termo-fragar la película orientada.

- 15 La invención también se refiere a una película opaca de poliéster que se puede obtener mediante un proceso de acuerdo con la invención y a los usos de dicha película.

- 20 Dicho proceso se conoce de la publicación de patente US 4780402. En este documento se describe un proceso en el que se prepara una película blanca y opaca a partir de una composición de polietilentereftalato (PET) que contiene el 5-25% en peso de partículas dispersas de sulfato de bario con un tamaño medio en el intervalo de 0,5-5 μm , el proceso que comprende las etapas de

- 25 a) extrudir en fase fundida la composición de PET a través de un troquel de ranura, y templarla sobre un tambor rotatorio refrigerado para formar una película sustancialmente amorfa;

b) calentar la película amorfa a 90 °C aproximadamente al tiempo que se aplica una relación de estiramiento de 3,0-4,2 en dirección longitudinal (también denominada dirección de la máquina), seguido por la aplicación de una relación de estiramiento de 3,0-4,2 en dirección transversal para formar una película orientada biaxialmente;

- 30 c) termo-fragar la película orientada a 210 °C aproximadamente.

- 35 Dentro del contexto de la presente solicitud se entiende que una película significa una sección sin soporte de material plástico, como una lámina, tira o cinta, cuyo espesor es muy delgado en comparación con su longitud y anchura, y cuya sección transversal se prefiere que sea rectangular. El espesor de una película puede estar en el intervalo de 5 a 2000 μm , y la anchura puede variar entre 0,5 mm y 2 m o superior. Normalmente, la longitud puede oscilar desde indefinida, si la película se fabrica con un proceso continuo, hasta cualquier longitud deseada, por ejemplo, mediante corte. Una cinta o tira en general es de una anchura relativamente pequeña, normalmente en el intervalo de 0,5-50 mm, y se puede fabricar mediante la división de una lámina o película.

- 40 Se entiende que una película opaca significa una película que no es transparente o es impenetrable para el ojo humano, y que tiene un color blanco o blanquecino si está fabricada de una composición termoplástica de poliéster de color natural; pero opcionalmente es de un color diferente si la composición de poliéster contiene uno o más colorantes.

- 45 Las películas opacas de poliéster orientadas se pueden fabricar de diferentes maneras, en general mediante la preparación de una composición de poliéster que contiene algunos aditivos opacificantes u otros componentes. Por ejemplo, se pueden utilizar pigmentos como partículas de dióxido de titanio para proporcionar un efecto blanqueante y opacificante, dependiendo de su concentración. La adición de pigmentos particulados normalmente produce la aspereza de la superficie de la película de poliéster, dando una apariencia apagada y no brillante.

- 50 En el documento US 4780402 se indica que si en una composición de poliéster se utiliza la cantidad especificada del sulfato de bario con el tamaño de partícula indicado, se puede obtener una película que muestra una opacidad mejorada y una superficie brillante. Esto se explica no sólo por la cantidad relativamente alta de partículas pequeñas utilizadas, sino también por el vaciado que se produce en torno a las partículas de aditivo en la película tras el estiramiento (también denominado extensión), que mejora la opacidad.

- 55 La fabricación de una película opaca de poliéster orientada mediante la formación de pequeños huecos en el interior de la película durante la extensión, huecos que inducen la difusión de la luz, también se conoce de otros documentos como EP0496323A2, US6641924B1, y las publicaciones allí citadas. En estos documentos, en primer lugar se fabrica una composición de poliéster que contiene una cantidad relativamente elevada de partículas finamente dispersas de un polímero que es incompatible con el poliéster. Cuando posteriormente se extiende una película amorfa fabricada a partir de dicha composición, se forma un hueco en torno a cada partícula. Los ejemplos típicos de polímeros que son incompatibles con los poliésteres incluyen materiales no polares como poliolefinas y poliestirenos. Por ejemplo, en el documento EP0300060A se añade el 3-40% en peso de polipropileno al PET; en el documento EP0496323A2 se utiliza una composición de poliéster que normalmente contiene del 2-25% en peso de

polimetil penteno, y en el documento US6641924B1 se aplica el 5-60% en peso de un copolímero específico de cicloolefina para iniciar la formación de huecos tras el estiramiento de una película de poliéster. Un efecto ventajoso adicional de la formación de huecos es la densidad más baja resultante de la película; se ha informado de una reducción desde 1400 kg/m³ aproximadamente para películas de PET orientadas transparentes convencionales hasta valores en el intervalo de 400-1300 kg/m³ en los documentos anteriores para dichas películas microporosas.

Las películas opacas de poliéster orientadas se pueden utilizar para diversas aplicaciones, como para el envasado de alimentos y otros artículos sensibles a la luz, para la fabricación de láminas termo-deformables, para su utilización como películas de etiquetado, como películas para la grabación de imágenes, o después de dividir las en tiras, para la fabricación de textiles entretejidos que se pueden utilizar como geo-textiles, lona, o para fines de embalaje y transporte.

Un inconveniente del proceso conocido del documento US4780402 es que se debería fabricar en primer lugar una composición de poliéster que comprende partículas de pigmento finas bien dispersas. Además, las partículas inorgánicas incrementan la densidad de la composición y de la película; eso anula parcialmente la reducción de la densidad resultante de la formación de huecos en la película. Una desventaja adicional de la presencia de partículas inorgánicas es que las propiedades mecánicas de la película tienden a verse afectadas de forma negativa.

El objeto de la presente invención es, por tanto, proporcionar un proceso para la fabricación de una película opaca de poliéster que no presente dichos inconvenientes.

Este objeto se consigue de acuerdo con la invención con un proceso para la fabricación de una película opaca a partir de una composición termoplástica de poliéster, que comprende las etapas de

a) extrudir la composición de poliéster a través de un troquel de ranura, y templarla para formar una película sustancialmente amorfa que tiene una cristalinidad del 5% como máximo;

b) calentar rápidamente la película amorfa hasta una temperatura de estiramiento en el intervalo de T_g a $(T_g + 50)$ °C al tiempo que se aplica una relación de estiramiento en el intervalo entre $\lambda_{\text{iniciación}}$ y $\lambda_{\text{máxima}}$ en dirección longitudinal, y una velocidad de estiramiento de al menos 1 m/min para formar una película orientada que presenta blanqueamiento por tensión, en el que $\lambda_{\text{iniciación}}$ es la relación de estiramiento a la cual se produce una transferencia desde un producto transparente hacia un producto blanqueado por tensión y $\lambda_{\text{máxima}}$ es relación de estiramiento a la que se produce el fallo de la película blanqueada por tensión;

c) termo-fraguar la película orientada blanqueada por tensión;

y en el que la composición termoplástica de poliéster sustancialmente consta de al menos un poliéster cristalizable derivado de al menos un diol alifático y al menos un ácido dicarboxílico aromático, y la composición está exenta de aditivos que inducen la formación de huecos.

Con el proceso de acuerdo con la invención, es posible fabricar una película unitaria, brillante y opaca a partir de una composición de poliéster que no contenga aditivos que forman huecos tales como cantidades elevadas de partículas finas de pigmento o partículas poliméricas dispersas no miscibles. La película obtenida no sólo presenta una buena opacidad y un brillo elevado, sino que también tiene una densidad reducida y unas muy buenas propiedades mecánicas. Es una ventaja adicional que el proceso se pueda realizar de forma continua en un equipo convencional de extrusión y extensión utilizado para la fabricación de películas transparentes a partir de poliésteres; aunque sea en una ventana de procesamiento estrecha con un control adecuado de las condiciones de procesamiento, como temperaturas, velocidad de estiramiento y relación de estiramiento.

Es sorprendente que el proceso de acuerdo con la invención produzca una película brillante y opaca sin la utilización de agentes opacificantes o aditivos que inducen la formación de huecos, debido a que dichas composiciones de poliéster se procesan de forma convencional en películas transparentes en el mismo equipo, pero aplicando condiciones de procesamiento diferentes.

En el proceso de acuerdo con la invención, se fabrica una película opaca a partir de una composición termoplástica de poliéster que consta sustancialmente de al menos un poliéster cristalizable derivado de al menos un diol alifático y al menos un ácido dicarboxílico aromático. La composición que consta sustancialmente de un poliéster significa que además sólo contiene aditivos convencionales en las cantidades habituales; y que la composición está exenta de aditivos que inducen la formación de huecos, es decir, no contiene pigmentos u otras partículas minerales o polímeros incompatibles dispersos que actúan como iniciadores para la formación de huecos.

La composición de poliéster puede contener uno o más aditivos convencionales como es sabido por el experto en la materia, tales como estabilizantes, estabilizantes térmicos, antioxidantes, y estabilizantes de la luz; adyuvantes de procesamiento tales como lubricantes y agentes anti-bloqueo; y colorantes, tanto pigmentos como tintes; y restos de catalizadores. En general, cada uno de estos aditivos se utiliza en una cantidad desde unas décimas de porcentaje hasta un cierto porcentaje en peso; la composición normalmente contiene el 5% en peso como máximo de aditivos

habituales, preferentemente como máximo el 4, 3, 2 o incluso el 1% en peso aproximadamente.

La composición termoplástica de poliéster que se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención para la fabricación de una película opaca consta sustancialmente de al menos un poliéster cristizable. Los poliésteres adecuados presentan ese comportamiento de cristalización, en el que mediante el enfriamiento rápido del polímero fundido desde el estado fundido hasta por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), denominado templado, apenas se produce nada de cristalización; esto es, se obtiene un producto sustancialmente amorfo. Por otra parte, dicho poliéster de cristalización lenta debería ser capaz de formar cristalitas tras la orientación de las cadenas poliméricas durante el estiramiento o extensión del producto amorfo, por ejemplo, por encima de la T_g , para producir un producto semicristalino orientado. Dicho poliéster cristizable adecuado se obtiene mediante reacciones de policondensación a partir de al menos un diol alifático y al menos un ácido dicarboxílico aromático. Los dioles alifáticos adecuados incluyen alquilendiolos, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol (o trimetilenglicol), 1,4-butanodiol o (tetrametilenglicol); dioles cicloalifáticos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol; y dioles que también se pueden formar durante la reacción de policondensación, como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, y ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico. El experto en la materia será capaz de seleccionar un poliéster, copoliéster, o sus combinaciones, que muestren el comportamiento de cristalización deseado. Los ejemplos preferidos de poliésteres adecuados incluyen miembros del grupo que consta de polietilentereftalato (PET), polietilennaftalato (PEN) y sus copolímeros. Preferentemente, dichos copolímeros de PET y PEN contienen como máximo el 15% molar aproximadamente de uno o más dioles y/o ácidos carboxílicos distintos, más preferentemente como máximo el 10, o el 5% molar de comonómero.

Los poliésteres adecuados que se pueden utilizar en la composición termoplástica de poliéster en el proceso de acuerdo con la invención tienen una masa molar que produce una viscosidad en estado fundido que permite una extrusión sencilla y estable, y que produce un nivel deseado de propiedades mecánicas de los productos extrudidos; como es sabido por el experto en la materia. Normalmente, se obtiene una indicación de la masa molar de los poliésteres termoplásticos al medir la viscosidad de soluciones diluidas; por ejemplo, expresada como viscosidad intrínseca (VI). Los poliésteres adecuados tienen una VI en el intervalo de 0,5-2,5 dl/g. Para que se puedan extrudir es necesaria una cierta VI mínima y, en general, VI superiores producen mejores propiedades mecánicas, pero una viscosidad demasiado elevada puede perjudicar el comportamiento durante el procesamiento. Así, la VI es preferentemente de al menos 0,55, 0,6 o incluso 0,65 dl/g, y como máximo de 2,0, 1,8 o 1,6 dl/g.

El proceso para la fabricación de una película opaca a partir de una composición termoplástica de poliéster de acuerdo con la invención comprende una etapa de extrusión de la composición de poliéster a través de un troquel de ranura, y el templado para formar una película sustancialmente amorfa. Normalmente, se utiliza un troquel de película plana para extrudir el fundido polimérico en una película fundida que a continuación se temple en una película sólida. Las dimensiones del troquel se seleccionan de forma que proporcionen un espesor y una anchura deseados a la película después del estiramiento. Es necesario un cierto espesor mínimo para proporcionar una extrusión de la película estable y uniforme; preferentemente el espesor es de al menos 10 μm aproximadamente, más preferentemente de al menos 20, 50 o 100 μm . El espesor de la película fundida después de abandonar el troquel es tal que es posible el enfriamiento rápido y homogéneo en la etapa de templado, para proporcionar un producto amorfo y homogéneo, y puede ser de hasta 10 mm. El templado se puede realizar utilizando métodos conocidos; preferentemente la película se extrude en uno o más tambores o rodillos de refrigeración, que preferentemente están pulidos para controlar mejor la suavidad de la superficie de la película. Para permitir un enfriamiento rápido y homogéneo, la película fundida preferentemente tiene un espesor máximo de 3 mm aproximadamente, más preferentemente de 1000, 500, 250, o 150 μm como máximo.

La anchura del troquel y de la película fundida puede variar enormemente, por ejemplo entre 0,1 y 3000 mm. Puesto que el proceso de estiramiento de la invención tiene una ventana de procesamiento estrecha para un funcionamiento estable, también es importante un buen control dimensional de la película extrudida. Considerando que con frecuencia se observan ciertas variaciones en el espesor y la anchura en los bordes de una película extrudida, se prefiere recortar los bordes de la película antes del estiramiento. Por tanto, se prefiere una anchura de al menos 1 mm aproximadamente; más preferentemente la anchura es de al menos 5, 10, 50 o 100 mm. Para la fabricación de tiras, por ejemplo, que tienen una anchura del orden de 0,5-50 mm, en este sentido se prefiere la extrusión de una película más ancha, por ejemplo con una anchura de 1 a 3 mm, para recortar los bordes y a continuación dividir la película en tiras de la anchura deseada antes o después del estiramiento, o incluso después del termo-fraguado.

En el proceso de la invención se extrude una composición termoplástica de poliéster a través de un troquel de ranura, y se temple para formar una película sustancialmente amorfa. Se ha encontrado que, para garantizar un proceso de estiramiento estable, la película sustancialmente amorfa debe tener una cristalinidad del 5% como máximo, tal y como se mide por ejemplo, mediante el método de la densidad. Preferentemente, la película amorfa tiene una cristalinidad inferior al 3%, más preferentemente inferior al 2 o al 1%, y lo más preferentemente no tiene cristalinidad medible. Una película de homopolíester PET amorfa que no tiene cristalinidad medible será muy transparente y normalmente tendrá una densidad de 1335 kg/m³ aproximadamente y una turbidez inferior al 2%.

En general, la cristalinidad de las películas de poliéster se puede medir con diferentes métodos, incluyendo

difracción de rayos X; medición de la turbidez y la transparencia; colorimetría diferencial de barrido (DSC); y determinación de la densidad.

- Una foto de rayos X de una película amorfa de poliéster mostrará un halo sin picos de difracción de Bragg distintos, como es bien sabido por los expertos en la materia. Si se registra un patrón dimensional (difractograma de rayos X) de la película, se encuentra una dispersión muy amplia entre $2\theta = 10^\circ$ a 35° , centrado en torno a 20° . Incluso si sólo tiene lugar una cristalización del 3%, dicho difractograma comenzará a mostrar picos más definidos superpuestos sobre la dispersión amorfa.
- Una muestra de poliéster amorfo, cuando se calienta en un aparato de DSC a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, muestra un cambio escalonado en la capacidad térmica en torno a 75°C que indica la transición vítrea; un pico de cristalización fría exotérmico a $120\text{--}135^\circ\text{C}$ aproximadamente, con una entalpía de $28\text{--}47\text{ J/g}$; y un pico de fusión endotérmico a $255\text{--}260^\circ\text{C}$ aproximadamente con una entalpía de 65 J/g aproximadamente (véase Bashir y col., *Polymer Engineering and Science*, 40, 2442 (2000) para curvas de DSC típicas de PET amorfo y semicristalino). Si al comienzo hay presente cierta cristalinidad en la película, la T_g se hace más débil, la exotermia de cristalización fría se desplaza a temperaturas inferiores (esto es, se mueve más cerca de la T_g) y se vuelve menos intensa y la endotermia de fusión se hace más nítida. Cuanto más amorfa es la película, más fuerte es la T_g y mayores son los valores de la entalpía de cristalización fría (más próximos a 47 J/g que a 28 J/g).
- Mientras que un producto de PET semicristalino puede ser transparente u opaco, una película de PET amorfa será transparente (a menos que contenga aditivos opacificantes). Un ensayo cuantitativo adicional para medir el grado de cristalinidad es medir la turbidez de la película amorfa. La turbidez puede tener su origen en irregularidades de la superficie y variaciones en el índice de refracción de la masa. Ignorando las irregularidades de la superficie, la causa principal de la turbidez es la cristalización esferulítica de la película de poliéster, debido a que las regiones amorfa y cristalina tienen índices de refracción diferentes. En general, la turbidez en el PET se incrementa rápidamente con el incremento en los niveles de cristalinidad esferulítica (véase, S.A. Jabarin, *Polymer Engineering & Science*, vol. 22, 815 (1982)), de modo que incluso con una cristalinidad del 3% la turbidez es visible para el ojo humano. Cualitativamente, las películas amorfas adecuadas para el proceso de la invención son claras para la vista. La turbidez se expresa como porcentaje de la luz total transmitida que, después de pasar a través de una muestra de película, se dispersa más de $2,5^\circ$ (véase, norma ASTM D-1003-97). Las películas amorfas adecuadas para la fabricación de películas blanqueadas por tensión preferentemente tienen niveles de turbidez inferiores al 2% aproximadamente.
- La densidad de un artículo de poliéster es muy sensible a la presencia de material cristalino y, por tanto, una buena medida del grado de cristalinidad. El valor en la bibliografía para la densidad de un PET amorfo es de $\rho_a = 1333\text{ kg/m}^3$ (véase J. Brandrup & E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2ª edición, Wiley-Interscience, 1975). Para un PET cristalino al 100%, la densidad de referencia más utilizada es $\rho_c = 1455\text{ kg/m}^3$ (véase P. Daubeny, C.W. Bunn y C.J. Brown, *Proceedings of the Royal Society*, A226, 531 (1954)). Sin embargo, varios autores han reportado muestras experimentales con densidades superiores a este valor de referencia. Así, otro valor de referencia para PET cristalino al 100% es $\rho_c = 1,515\text{ kg/m}^3$ (véase S. Fakirov, E.W. Fischer y G.F. Schmidt, *Makromolekulare Die Chemie*, 176, 2459 (1975). Bashir y col. han discutido los valores de referencia para el PET cristalino al 100% y el efecto que tiene sobre la cristalinidad calculada, véase *Polymer Engineering and Science*, 40, 2442 (2000). Las densidades generalmente se miden usando columnas calibradas de gradiente de densidades.
- El proceso de acuerdo con la invención comprende una etapa de calentamiento rápido de la película amorfa hasta la temperatura de estiramiento. Los inventores han encontrado que es esencial que la película amorfa se caliente rápidamente hasta la temperatura de estiramiento deseada para que dé lugar a un proceso estable, en el que el estiramiento normalmente tiene lugar con estricción. El calentamiento rápido se puede inducir con diversas tecnologías conocidas por el experto en la materia, por ejemplo, con calentadores infrarrojos, o mediante inmersión de la película amorfa en un baño de calentamiento líquido calentado hasta la temperatura de estiramiento deseada, y además realizando el estiramiento en la dirección de la máquina en este baño. La temperatura de un baño líquido se puede controlar de forma muy precisa (hasta $0,5^\circ\text{C}$ aproximadamente), y garantiza una buena transferencia térmica hacia la película. Los líquidos adecuados para su utilización en el baño de calentamiento (inertes para el poliéster) son conocidos por el experto en líquidos. Los ejemplos de líquidos adecuados incluyen agua, o mezclas de agua/glicerol.
- La temperatura de estiramiento en el proceso de acuerdo con la invención está en el intervalo de T_g a $(T_g + 50)^\circ\text{C}$. En principio, el estiramiento también se puede realizar a temperaturas inferiores, pero entonces la velocidad de estiramiento será demasiado baja para su aplicación práctica y económica. A una temperatura superior a 50°C por encima de la T_g , la cristalización térmica (también denominada fría) puede comenzar a interferir con la cristalización deseada inducida mediante la orientación, reduciendo la capacidad de estiramiento. Por tanto, la temperatura de estiramiento está preferentemente por debajo de $(T_g + 40)^\circ\text{C}$; más preferentemente por debajo de $(T_g + 30)^\circ\text{C}$, $(T_g + 25)^\circ\text{C}$ o incluso por debajo de $(T_g + 20)^\circ\text{C}$. Preferentemente, la temperatura de estiramiento está por encima de $(T_g + 5)^\circ\text{C}$ aproximadamente para permitir un estiramiento más rápido que el que se puede conseguir a temperaturas por debajo de la T_g ; más preferentemente la temperatura de estiramiento está por encima de $(T_g + 10)^\circ\text{C}$. Para el PET, por ejemplo, el intervalo de temperaturas preferido está entre 75°C aproximadamente y 105°C .

aproximadamente, más preferentemente entre 80-100, o 85-95 °C.

Preferentemente, la temperatura de estiramiento se controla a un valor constante para garantizar un funcionamiento estable, la temperatura del baño, por ejemplo, se controla dentro de un intervalo de $\pm 1,0$ o $\pm 0,5$ °C.

En el proceso de acuerdo con la invención, la película amorfa fabricada a partir de la composición termoplástica de poliéster se calienta rápidamente hasta la temperatura de estiramiento deseada al tiempo que se aplica una relación de estiramiento (λ) próxima a la relación de estiramiento máxima en dirección longitudinal para formar una película orientada que presenta blanqueamiento por tensión. El comienzo del blanqueamiento por tensión se puede reconocer fácilmente a simple vista a medida que la película comienza a mostrar vetas y placas plateadas. A medida que la relación de estiramiento se incrementa adicionalmente con cuidado, el blanqueamiento por tensión se vuelve uniforme por toda la anchura de la película. La relación de estiramiento máxima ($\lambda_{\text{máxima}}$) se define en el presente documento como la relación de estiramiento a la que normalmente se produce el fallo (rotura) de la película blanqueada por tensión. Los inventores han encontrado de forma sorprendente que, dependiendo por ejemplo del tipo de poliéster, la temperatura de estiramiento y la velocidad de estiramiento (o velocidad de producción, que es la velocidad de los rodillos de captación), el blanqueamiento por tensión se produce tras el estiramiento en un intervalo estrecho de relaciones de estiramiento justo por debajo de $\lambda_{\text{máxima}}$, por ejemplo, desde $(\lambda_{\text{máxima}} - a)$ a $(\lambda_{\text{máxima}} - b)$, en la que a es al menos 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; o 0,50 aproximadamente y b es como máximo 1; 0,95; 0,90; 0,85; 0,80; 0,75; 0,70; 0,65; 0,60; o 0,55 aproximadamente. En unas determinadas condiciones e incrementando de forma constante la relación de estiramiento, se ha encontrado que hay una cierta relación de estiramiento a la que se produce, de forma reproducible y uniforme, una transferencia desde un producto transparente hacia un producto blanqueado por tensión, denominada $\lambda_{\text{iniciación}}$. La relación de estiramiento que se ha de aplicar por tanto debe estar en el intervalo comprendido entre $\lambda_{\text{iniciación}}$ y $\lambda_{\text{máxima}}$. Tras la aplicación de dicha relación de estiramiento, se produce el blanqueamiento de la película, denominado blanqueamiento por tensión. Existen al menos tres variables que interaccionan y controlan el blanqueamiento por tensión: la relación de estiramiento, la temperatura y la velocidad de estiramiento. Los inventores han encontrado que las condiciones que dan lugar a una tensión elevada en la película producen el blanqueamiento por tensión; lo que significa que normalmente se prefieren unas condiciones de relación de estiramiento elevada, baja temperatura, y elevada tasa de deformación.

Como se ha indicado anteriormente, la ventana de procesamiento en la que se produce el efecto de blanqueamiento por tensión en un proceso controlado y estable es bastante estrecha. Preferentemente, la relación de estiramiento aplicada también se mantiene constante. El estiramiento en general se realiza mediante el guiado en primer lugar de la película amorfa a través de una serie de rodillos de alimentación y a continuación a través de una serie de rodillos de estiramiento que funcionan a una velocidad superior, con el calentamiento de la película. Con el fin de controlar las variaciones en la relación de estiramiento, el estiramiento preferentemente se realiza con los rodillos de alimentación y de estiramiento, cuya velocidad se puede controlar de tal forma que las fluctuaciones de la velocidad que se producen son, como máximo, del 1% aproximadamente, más preferentemente las fluctuaciones de la velocidad son, como máximo, del 0,7, 0,5, o 0,3% aproximadamente. Además, el espesor de la película debe ser tan uniforme como sea posible; en este sentido, se prefiere el estiramiento de la película después de recortar los bordes.

La tasa de estiramiento (velocidad) debe ser suficiente para crear una tensión en la película que inicie el blanqueamiento por tensión. Debido a que el estiramiento que da lugar al blanqueamiento por tensión normalmente se produce con estricción, las tasas locales de deformación pueden ser considerablemente superiores que la velocidad de estiramiento aplicada. La tasa de estiramiento (velocidad de captación de los rodillos de estiramiento) en general es de al menos 1 m/min aproximadamente, preferentemente de al menos 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 50, 100 m/min aproximadamente. Una tasa de estiramiento demasiado elevada puede inducir a la rotura, pero los valores reales dependen de las dimensiones y condiciones de procesamiento finales de la película, de su control, y de la composición del poliéster. Se han obtenido buenos resultados con velocidades de estiramiento en el intervalo comprendido entre 5 y 20 m/min aproximadamente, pero en la práctica se consideran factibles tasas superiores de hasta 600, 550, 500, 350, 250 o 200 m/min.

El proceso de acuerdo con la invención además puede comprender, después del estiramiento longitudinal, una etapa de aplicación de una relación de estiramiento en dirección transversal a temperatura elevada para formar una película opaca orientada biaxialmente. La relación de estiramiento que se ha de aplicar no es particularmente crítica, y puede variar de 2 aproximadamente a 5 aproximadamente, dependiendo de la composición del poliéster y de la película deseada. Esta segunda etapa de estiramiento transversal, perpendicular a la dirección de la máquina, normalmente se realiza utilizando la denominada estructura tensora y un horno; la temperatura de estiramiento se encuentra en el mismo intervalo que en la primera etapa de estiramiento, esto es, en el intervalo comprendido entre T_g y $(T_g + 50)$ °C.

La película convencional de poliéster transparente orientada biaxialmente también se puede fabricar con el estiramiento simultáneo en dos direcciones perpendiculares; pero se ha encontrado que dicho estiramiento biaxial simultáneo es menos adecuado que el proceso secuencial descrito anteriormente para la fabricación de una película orientada de poliéster opaca.

El proceso para la fabricación de una película opaca a partir de una composición termoplástica de poliéster también comprende una etapa de termo-fraguado de la película orientada. Si la película opaca no se fragua térmicamente, puede formar ondulaciones (o una estructura ondulada) con el tiempo. La etapa de termo-fraguado se puede llevar a cabo fuera de línea, pero preferentemente se realiza en línea, utilizando equipos y condiciones de aplicación conocidas por el experto en la materia. Normalmente, la temperatura para el termo-fraguado se encuentra en el intervalo de 150-250 °C aproximadamente, y en general se aplica una relación de estiramiento pequeña para evitar los efectos de la relajación. Una vez termo-fraguada, la película de poliéster opaca es estable y no forma ondulaciones.

Después del termo-fraguado, la película opaca obtenida se puede bobinar en rollos de la forma habitual. La película además se puede someter a una o más etapas adicionales para establecer otras propiedades deseadas; tal como una etapa de tratamiento químico, una etapa de tratamiento de corona, o una etapa de revestimiento.

En una forma de realización preferida, el proceso de acuerdo con la invención comprende las etapas de

a) extrudir una composición termoplástica de poliéster que consta sustancialmente de un polietilentereftalato a través de un troquel de ranura, y templarla para formar una película amorfa que tiene una cristalinidad inferior al 3%;

b) calentar rápidamente la película amorfa hasta una temperatura de estiramiento constante en el intervalo de 80-95 °C mediante la inmersión de la película en un baño de calentamiento líquido, al tiempo que se aplica una relación de estiramiento en el intervalo comprendido entre $\lambda_{\text{iniciación}}$ y $\lambda_{\text{máxima}}$ en dirección longitudinal utilizando una serie de rodillos de alimentación y de estiramiento cuya velocidad se puede controlar de tal forma que se producen fluctuaciones en la velocidad del 1% aproximadamente como máximo, y una tasa de estiramiento de al menos 1 m/min, para formar una película orientada que presenta blanqueamiento por tensión, en la que $\lambda_{\text{iniciación}}$ es la relación de estiramiento a la que se produce la transferencia desde un producto transparente hacia un producto blanqueado por tensión y $\lambda_{\text{máxima}}$ es la relación de estiramiento a la que se produce el fallo de la película blanqueada por tensión;

c) termo-fragar la película orientada en el intervalo de 150-250 °C aproximadamente.

La película obtenida con el proceso de acuerdo con la invención es brillante, opaca y normalmente tiene una densidad en el intervalo de 500-1300 kg/m³. La densidad reducida y el aspecto opaco parecen ser el resultado de pequeños huecos que se forman en la película durante el proceso de estiramiento. No obstante, la superficie de la película sigue siendo esencialmente no porosa, lo que probablemente explica su aspecto brillante y lustroso. La película opaca tiene buenas propiedades mecánicas; normalmente sus propiedades de tracción, como la resistencia y el módulo de tracción, son similares a las de una película transparente correspondiente fabricada a partir de la misma composición de poliéster con un proceso de estiramiento convencional (esto es, con una relación de estiramiento por debajo de $\lambda_{\text{iniciación}}$). Si las propiedades de tracción de una película obtenida con el proceso de acuerdo con la invención se expresan en función de la masa, sus propiedades (indicadas como resistencia específica y módulo específico) pueden superar a las de películas transparentes correspondientes, y proporcionan unas combinaciones de propiedades únicas.

Por lo tanto, la invención también se refiere a una película de poliéster opaca que se puede obtener mediante un proceso de acuerdo con la invención. Dicha película se puede utilizar de forma ventajosa en muchas aplicaciones diferentes, tales como aplicaciones de embalaje o laminación. El fondo opaco (blanco) junto con el brillo elevado proporciona una superficie atractiva para su impresión.

Las superficies pueden tener aspectos brillantes o lustrosos, metálicos o mates. Cuanta más luz directa se refleja en una superficie, más brillante es la impresión para un observador. Un poliéster como el PET en general proporciona superficies más brillantes que una película de polietileno o polipropileno. Para superficies lisas o muy pulidas, la luz incidente se refleja directamente en la superficie, es decir, sólo en la dirección principal de la reflexión, y el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. En superficies rugosas, la luz además se dispersa de forma difusa en todas direcciones; un objeto reflejado no tiene aspecto brillante, sino apagado y borroso para un observador. Cuanta más luz reflejada resulta dispersada, menos intensa es la reflexión en la dirección principal y más apagada parecerá la superficie.

Los instrumentos para medir el brillo miden el brillo en unidades de brillo (UB) a un ángulo de reflexión de 60°, 45° y/o 20°. Cuando se mide a 60°, las diferencias que se aprecian visualmente en general dependen de los niveles relativos de brillo de las dos muestras comparadas. Por ejemplo, una diferencia de 3 UB medidas en una superficie muy mate (por ejemplo, 5 UB), podría ser apreciada por el ojo humano, pero en una superficie con un mayor brillo (digamos 60 UB), una diferencia de 3 UB sería muy difícil de apreciar. Al comparar una cinta de polipropileno y PET, la diferencia es evidente tanto a simple vista como con un instrumento de medición.

Más específicamente, la invención se refiere a una película de poliéster opaca que se puede obtener mediante un proceso de acuerdo con la invención que tiene una densidad de 500-1300 kg/m³, preferentemente de 800-1200 kg/m³. La película de poliéster opaca normalmente tiene una resistencia a la tracción de al menos 250 MPa, preferentemente de al menos 300 o incluso 350 MPa. La película además combina la opacidad con una superficie

brillante, preferentemente el brillo a 60° es de al menos 50 o 60 UB y la turbidez es de al menos el 80 o 90%.

En una forma de realización particular de la invención, la película opaca, o más bien la tira o cinta, se utiliza para fabricar artículos acabados o semi-acabados, tales como un textil entretejido, adecuado para muchos usos finales - principalmente industriales- tales como geo-textiles y similares. Comparado con los textiles entretejidos fabricados a partir de películas de poliéster transparente, el presente textil de cinta entretejida muestra una menor densidad, y un mejor contraste de la materia impresa sobre su fondo blanco/opaco. En comparación con textiles entretejidos fabricados de películas o cintas de polipropileno, que se utilizan a gran escala para diversas aplicaciones tales como grandes bolsas, el presente textil entretejido muestra unas propiedades mecánicas significativamente mejores, al tiempo que también ofrece un mayor brillo, una mejor resistencia UV, una mayor estabilidad a la temperatura, una baja fluencia, y capacidad de impresión directa. Un ejemplo adicional de aplicación es una bolsa o saco más pequeño que un recipiente intermedio flexible a granel, por ejemplo, capaz de albergar de 5 a 100 kg de material aproximadamente. Dicha bolsa se puede utilizar para el envasado de artículos de supermercado tales como arroz y azúcar, y también de materiales industriales tales como cemento. Para la aplicación como envase alimentario, la opacidad junto con el brillo, una buena capacidad de impresión y un contraste excelente añaden atractivo visual.

Otras aplicaciones de las cintas de poliéster opacas de esta invención pueden incluir cuerdas, especialmente para aplicaciones marinas; con la ventaja de tener una densidad inferior a 1000 kg/m³, lo que hace que la cuerda a flote en agua.

Ahora se explicará la invención en profundidad con referencia a los siguientes experimentos.

Métodos

Densidad

La densidad de una muestra de película se midió en una columna de gradiente de densidad. Debido al gran intervalo, se utilizaron dos columnas: una columna configurada para el intervalo de densidad de PET convencional (1330 kg/m³ a 1445 kg/m³), y una segunda columna configurada para polipropileno (880-970 kg/m³).

El porcentaje de cristalinidad X_c se calcula a partir de las mediciones de densidad con la ecuación:

$$X_c = \left(\frac{\rho_c}{\rho_{\text{muestra}}} \right) \cdot \frac{(\rho_{\text{muestra}} - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

en la que ρ_c = 1455 kg/m³ para PET cristalino al 100%, y ρ_a = 1333 kg/m³ es la densidad de PET amorfo.

Normalmente, para una película amorfa extrudida la ρ_{muestra} estaba entre 1333 y 1335 kg/m³; que se traduce en una cristalinidad del 0-1,8%.

Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea T_g se midió sobre una película amorfa, utilizando un calorímetro diferencial de barrido con una tasa de calentamiento de 10 °C/min. El punto medio del cambio escalonado en la capacidad térmica se tomó como la T_g . Para el homopolímero PET y copolímeros con bajos niveles de comonomero (<2% molar), se encontró que la T_g era de 75 °C aproximadamente.

Viscosidad intrínseca

La VI se midió sobre una solución diluida de una muestra de poliéster en una mezcla 3:2 de una solución de fenol-1,2-diclorobenceno a 25 °C (una única medición). La VI se calculó a partir de la medición de la viscosidad relativa η_r para una única concentración de polímero (c = 0,5%) utilizando la ecuación de Billmeyer.

$$I.V. = [\eta] = 0.25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / c$$

Propiedades de tracción

Se obtuvieron las curvas de tensión-deformación a la tracción mediante el estiramiento de una muestra de película o cinta a temperatura ambiente en una máquina para el ensayo de la tracción a una velocidad de estiramiento correspondiente a una tasa de deformación inicial de 10^{-3} s^{-1} aproximadamente. El módulo se registró como la pendiente inicial de la curva de tensión-deformación hasta una deformación del 0,2%.

Brillo

El brillo de las películas se midió a 45° y 60° utilizando un medidor del brillo para muestras estiradas biaxialmente. Para cintas uniaxiales fabricadas por extrusión en un troquel de ranura de 4 mm de anchura, las cintas individuales no eran suficientemente anchas para medir el brillo. Por tanto, se preparó una disposición paralela pegando las cintas sobre un cartón. Esto puede reducir la calidad de la medición por varias razones: la muestra puede no ser completamente plana; puede aparecer cierta curvatura en los dos extremos; y puede haber presentes ligeros huecos entre cintas adyacentes. No obstante, la medición permitió demostrar diferencias en el brillo entre la cinta de PET opaca de la invención y las otras muestras de cinta.

Opacidad o turbidez

La turbidez es el porcentaje de la luz total transmitida que después de pasar a través de una muestra de película se dispersa más de 2,5° (véase la norma ASTM D-1003-97). La turbidez se midió con un Haze Gard Plus de BYK Gardner en películas extendidas biaxialmente. No se realizó ningún esfuerzo para separar las contribuciones superficiales y de la masa.

Las películas uniaxiales en general no eran suficientemente anchas para medir la turbidez, por tanto la opacidad se sometió a ensayo de forma cualitativa colocando las cintas sobre un manuscrito mecanografiado, e inspeccionando la capacidad de cobertura. La cinta transparente estirada de forma convencional y las cintas opacas de la invención se compararon de esta manera; ambas tienen un espesor similar.

Experimentos de estiramiento uniaxialExperimentos Comparativos A

Un homopolímero PET, es decir, a base de etilenglicol y ácido tereftálico purificado como monómeros se secó en primer lugar a 175 °C durante 5 horas aproximadamente en un horno de vacío. El polímero se extrudió con un extrusor de un solo husillo utilizando unas condiciones de temperatura convencionales a través de un troquel de ranura sobre un rodillo refrigerado a una temperatura de 25 °C aproximadamente. En general se obtuvo una película de 4 mm de anchura y un espesor de 200 µm, película que se templó sobre un rodillo frío. La película amorfa transparente, que tenía una VI de 0,70 dl/g y una cristalinidad de <1%, presentaba unos bordes ligeramente curvados cuando se observan al microscopio. Esta película/cinta era demasiado estrecha para dividir y recortar los bordes más gruesos. Posteriormente la cinta se calentó pasando por encima de la superficie curvada una zapata calentada a 90 °C, utilizando una serie de 5 rodillos de alimentación y una serie de 7 rodillos de estiramiento. Inicialmente, la velocidad de los rodillos de estiramiento se ajustó para que produjera una relación de estiramiento de 3,0; se obtuvo una película estirada transparente, que posteriormente se termo-fraguó con tensión mediante el paso a través de un horno de aire calentado a 170 °C con los rodillos de captación funcionando un 3% más rápido que la velocidad de alimentación de la película orientada.

La relación de estiramiento se define como la relación de las velocidades de los dos rodillos, es decir

$$\text{Relación de estiramiento} = \frac{\text{Velocidad del rodillo de estiramiento}}{\text{Velocidad del rodillo de alimentación}}$$

Al ser iguales los diámetros de los rodillos de alimentación y estiramiento, esto corresponde a la relación de estiramiento impuesta en la dirección de la máquina, es decir, la relación de estiramiento nominal. Esto puede incluir cierta deformación elástica que se recupera cuando la fibra/cinta se retira de los rodillos, en consecuencia la relación de estiramiento real puede ser ligeramente inferior a los valores registrados.

Después de que el proceso hubiera estado funcionando de forma estable durante al menos 5 minutos aproximadamente, la relación de estiramiento se incrementó de forma escalonada hasta 5,0. Un incremento adicional de la relación de estiramiento produjo la rotura de la película. No obstante, se observó que durante un período de tiempo muy corto la película se volvió de un color blanco lechoso. Ensayos adicionales llevaron a la conclusión de que no era posible la producción estable de dicha película blanca con esta configuración experimental; aunque variables como la temperatura de la zapata caliente y la velocidad de estiramiento parecen tener cierta influencia.

Experimentos Comparativos B y Ejemplo 1

Se repitieron los ensayos como se ha descrito para los Experimentos Comparativos A, pero ahora la película amorfa se pasó a través de un baño de agua entre los rodillos de alimentación y de estiramiento. En esta serie de experimentos la temperatura del baño de agua se controló a 82,0 °C. Partiendo de una velocidad del rodillo de alimentación de 1,19 m/min, la velocidad de los rodillos de estiramiento se incrementó gradualmente. La velocidad de los rodillos mostraba una desviación estándar del 2% aproximadamente.

La película amorfa presentaba una VI de 0,71 dl/g y una cristalinidad de <1%. La producción estable de la película transparente fue posible hasta una relación de estiramiento de 4,9 aproximadamente. En la Tabla 1 se presentan algunas propiedades para la película fabricada a $\lambda = 4,0$ (EC B).

Tras incrementar adicionalmente la velocidad de los rodillos de estiramiento a dicha velocidad constante del rodillo de alimentación, se observó una transición desde una película transparente hacia una película blanca brillante en torno a $\lambda = 5,1$ (iniciación). A relaciones de estiramiento de 5,2-5,7 aproximadamente se pudo fabricar una película opaca durante períodos prolongados y se pudo enrollar bobinas completas, pero a $\lambda = 6,0$ se produjo la rotura de la película en 5 minutos, y dejó de parecer posible una producción estable.

En la Figura 1 se resumen los resultados de las distintas series de experimentos, mostrando las relaciones de estiramiento a las que (primero) se observa el blanqueamiento por tensión y el fallo de la película para diferentes combinaciones de velocidades de los rodillos (a 82 °C). Así, parece haber una ventana de procesamiento estrecha y definida en la que se puede producir una película de PET brillante y opaca de una forma estable y reproducible.

La opacidad o turbidez se evaluó cualitativamente: si se pone una cinta de PET transparente sobre un manuscrito, las letras mecanografiadas se pueden ver y leer fácilmente, pero para las muestras de película/cinta opaca apenas se puede ver/leer el texto escrito.

En la Tabla 1 se presentan algunas propiedades de una película opaca fabricada con $\lambda = 5,2$ (después del termo-fraguado). La película opaca del Ejemplo 1 flotaba en agua, pero cuando se ponía en una columna de gradiente de densidad que amplía el intervalo hasta 970 kg/m³, se hundía hasta el fondo. Así, la densidad real debe situarse por encima de 970 pero por debajo de 1000 kg/m³. En la Tabla 1 también se presentan algunos datos para una película comercial de polipropileno (PP) estirada uniaxialmente para su comparación. Resulta evidente que la película de poliéster opaca presenta unas propiedades mecánicas muy superiores al PP, e incluso una resistencia ligeramente superior que una película de PET transparente convencional.

Tabla 1

Experimento	Descripción de la cinta	Densidad	Propiedades de tracción		
			Módulo	Resistencia	Elongación hasta rotura
		(Kg/m ³)	(MPa)	(MPa)	(%)
EC B	PET transparente	1400	9,9	356	24
Ejemplo 1	PET blanco y opaco	970-999	10,0	398	12
	PP uniaxial	912	2,83	219	9

Experimentos Comparativos C y Ejemplo 2

Se repitieron los experimentos que se han descrito para los Experimentos Comparativos B y el Ejemplo 1, pero ahora el baño de agua se controló a 89,8 °C. De nuevo, se identificaron regímenes claros en los que se podían fabricar cualquiera de las películas transparentes (EC C), o en los que es posible la producción estable de películas opacas, aunque la ventana para la preparación de películas opacas del Ejemplo 2 parece ligeramente más estrecha que a una temperatura de estiramiento de 82 °C. Esto se ilustra adicionalmente con los datos compilados en la Figura 2. La Tabla 2 proporciona los datos del brillo y la turbidez para cintas de la invención, además de los datos de los especímenes comparativos.

Estos datos muestran que la cinta opaca uniaxial fabricada de acuerdo con la invención tiene un brillo inferior al de la cinta de PET transparente, pero un brillo significativamente superior que la película de PP; que también era inequívocamente apreciable a simple vista. Cuando la cinta del Ejemplo 2 se puso sobre una línea escrita a máquina, la impresión no se pudo leer a través de ella.

Tabla 2

Experimento	Descripción de la película	Brillo a 60° (unidades de brillo)	Brillo a 45° (unidades de brillo)
Ejemplo 2	PET opaco uniaxial	52	32
EC C	PET transparente uniaxial	94	66
	PP traslúcido uniaxial	45	21

Experimentos de estiramiento biaxial

Experimentos Comparativos D-H, Ejemplo 3

- 5 Para la realización del estiramiento biaxial de películas amorfas, se utilizó un proceso discontinuo, que es más adecuado a escala de laboratorio. El experto en la materia entenderá fácilmente que las observaciones son totalmente extrapolables a un proceso de extrusión continuo.

Experimentos Comparativos D

- 10 Una composición de poliéster seca que comprende un polímero PET con el 1,55% de ácido isoftálico (IPA) como comonomero y sin aditivos adicionales se sometió en primer lugar a moldeo por compresión entre moldes de latón, utilizando una prensa caliente a 260 °C. Después de un tiempo de espera de 2 minutos como máximo, la muestra se retiró de la prensa y se templó en agua, para obtener una película amorfa y transparente. La muestra tenía un VI de 0,73 dl/g y una cristalinidad de <1%. El espesor típico de la lámina estaba entre 0,25 y 0,5 mm (EC D-a).

- 15 A continuación se cortaron muestras de 60 × 60 mm de estas láminas amorfas y se estiraron biaxialmente a una temperatura normal de 100-110 °C en una máquina de extensión biaxial T.M. Long. Se utilizaron relaciones de estiramiento 3× en la dirección de la máquina y de 4× en dirección transversal. La velocidad de cada brazo durante el estiramiento fue de 100 mm·s⁻¹ aproximadamente. Se imprimió una cuadrícula sobre la película amorfa para hacer un seguimiento del grado de estiramiento.

- 20 Para un estiramiento convencional, la deformación era simultánea en las dos direcciones a una relación de estiramiento impuesta de 3 por 4 (EC D-b).

- 25 Se midió el brillo y la turbidez de la película amorfa antes del estiramiento (véase Tabla 3). Debido a algunos arañazos sobre las placas del molde, la transparencia y el brillo se redujeron en cierta medida. Después del estiramiento y el termo-fraguado, el brillo y la turbidez mejoran en cuanto se eliminan los arañazos de la superficie, aunque no se alcanzaron valores tan altos como para la película comercial (véase parte inferior de la Tabla 3).

Ejemplo 3

- 30 Se fabricó PET opaco estirado biaxialmente que no contiene aditivos que inducen la formación de huecos de acuerdo con la invención. Se fabricó una película amorfa de PET mediante moldeo por compresión como en el Ejemplo comparativo D. La muestra tenía un VI de 0,72 dl/g y una cristalinidad de <1%. Esta película primero se estiró 3× a 99 °C a una tasa muy elevada (1 m/s) en la dirección de la máquina para inducir el blanqueamiento por tensión, seguido por el estiramiento 4× en dirección transversal. No se pudo obtener el blanqueamiento por tensión de forma reproducible con el estiramiento simultáneo en las dos direcciones. El efecto del blanqueamiento por tensión aparentemente sólo se obtiene en condiciones de tensión elevada, es decir, a baja temperatura, a elevada tasa de extensión, o a elevada relación de estiramiento. En este experimento se utilizó una elevada tasa de extensión uniaxial para llevar el material a condiciones opacas.

- 40 Cualitativamente, la película tenía un aspecto atractivo de color blanco plateado, que confirma que mediante el proceso de esta invención se puede conseguir una combinación única de opacidad y brillo.

- 45 Los resultados de las mediciones de brillo se proporcionan en la Tabla 3. Se puede observar que la película biaxial opaca fabricada de acuerdo con la invención tiene un brillo relativamente elevado; superior a los resultados encontrados para la película opaca uniaxial, que no se midió en las condiciones ideales.

- 50 La investigación con el microscopio enseñó que la película obtenida de esta forma contiene pequeños huecos que se encuentran principalmente en su interior, mientras que las capas de la superficie externa parecen ser esencialmente no porosas. Sin querer estar limitados por ninguna teoría, los inventores suponen que esta superficie no porosa es la razón por la que la película orientada tiene una superficie con un aspecto brillante lustroso; muy parecido a las películas de poliéster transparentes orientadas.

Experimentos Comparativos E

- 55 Se repitió el experimento EC D, pero ahora se fabricó una composición de poliéster que comprende el mismo copolímero de PET y 546 ppm en peso de ZnO, un aditivo que induce la formación de huecos, añadiendo el aditivo *in situ* durante la polimerización. Se fabricó una película amorfa mediante moldeo por compresión de los gránulos, y se extendió secuencialmente en películas orientadas biaxialmente. Después de 3 × 4 estiramientos a 110 °C, la película alcanzó un espesor de 70 µm. La turbidez y el brillo a 45° y 60° se midieron antes y después del estiramiento; véase Tabla 3.

- 65 El estiramiento produjo una reducción del brillo, y un incremento de la turbidez. Se observó que efectivamente el ZnO inducía la formación de huecos y la aspereza de la superficie. El aspecto de la película no resultaba atractivo.

Experimentos Comparativos F

Se repitió el experimento EC D, pero ahora se fabricó una composición de poliéster que comprende el 0,1% de TiO_2 nanométrico. El aditivo particulado se añadió *in situ* durante la polimerización. La película orientada biaxialmente obtenida tenía un espesor de 70 μm aproximadamente, presentaba un buen brillo, pero sólo era algo turbia debido a la dispersión del TiO_2 , y no se observaron huecos.

Experimentos Comparativos G

Se repitió el experimento EC D, pero ahora se fabricó una composición de poliéster que comprende un pigmento nacarado al 1% (plaquetas de mica Eckart PX 2151 recubiertas con una capa de TiO_2 nanométrico). La película amorfa presentaba un color rosa cuando se observa con ángulos bajos y era de un color marrón crema cuando se observa con un ángulo normal. Esto se utilizó para fabricar películas orientadas biaxialmente estiradas de forma secuencial (3 $\times$ 4) de un espesor de 70 μm aproximadamente. La turbidez era del 99,8%, lo que significa que la película era opaca, que se redujo después de la extensión.

El incremento observado en el brillo tras la extensión está provocado probablemente por la reflexión selectiva de la luz (rosácea) a ángulos bajos. La mica nacarada induce la formación de huecos. La película no era muy atractiva, a pesar del efecto selectivo del color que depende del ángulo: su superficie era áspera, incluso al tacto.

Experimentos Comparativos H

Ahora se fabrica una composición de poliéster que comprende el mismo polímero de PET con nano-sílice al 1,06% en peso (Nyacol DP 5820) mediante la adición *in situ* durante la polimerización. Una película amorfa mostraba un buen brillo antes del estiramiento y cierta turbidez debida a la nano-sílice.

Después del estiramiento 3 $\times$ 4, el brillo mejoró ligeramente, pero la turbidez se redujo hasta el 2,0% debido a que la película se había adelgazado. La nano-sílice se comporta como el TiO_2 nanométrico - no induce la formación de huecos, por tanto la película es brillante y transparente, con una ligera turbidez.

Para una comparación adicional, la Tabla 3 también muestra algunos valores del brillo y la turbidez para una película comercial de PET transparente orientada biaxialmente de un espesor de 800 μm (Du Pont Mylar); para una película de polietileno de alta densidad (HDPE); y para una película de polietileno lineal de baja densidad (LDPE). Estos datos indican que las películas de polietileno tienen un brillo relativamente bajo y una turbidez elevada, y que las películas de PET tienen un brillo y una transparencia superiores.

Estos experimentos muestran que (1) algunos aditivos tienen escaso efecto sobre el brillo y reducen ligeramente la transparencia, (2) algunos aditivos producen opacidad pero reducen el brillo enormemente, dando un aspecto pobre a la película. En contraste, la película orientada de la invención (por ejemplo, Ejemplo 3) fabricada al estirar una película sin aditivos a 100 °C combina opacidad (turbidez elevada) con un buen brillo

Tabla 3

Experimento	Descripción de la película	Brillo a 60° (unidades de brillo)	Brillo a 45° (unidades de brillo)	Turbidez (%)	Comentarios
EC D-a	PET amorfo moldeado por compresión	143	99	4,4	Sin aditivos
EC D-b	PET transparente estirado biaxialmente	169	119	1,04	Sin aditivos
Ejemplo 3	PET estirado biaxialmente blanqueado por tensión	108	77	95,2	Estirado secuencialmente; sin aditivos
EC E-a	PET amorfo moldeado por compresión con ZnO	130	89	6,24	Sin huecos antes del estiramiento
EC E-b	PET estirado biaxialmente con ZnO	80	82	14,4	La microscopía no muestra formación de huecos
EC F-a	PET amorfo moldeado por compresión con TiO_2 nanométrico	136	92	9,7	

EC F-b	PET estirado biaxialmente con TiO ₂ nanométrico	146	113	3,3	La microscopía no muestra formación de huecos
EC G-a	PET amorfo moldeado por compresión con mica especial	58	44	99,8	Color en dos tonos, sin formación de huecos
EC G-b	PET estirado biaxialmente con mica especial	63	81	52,6	La microscopía muestra la formación de huecos después de la extensión
EC H-a	PET amorfo moldeado por compresión con nanosílice	150	99	4,2	Sin huecos antes del estiramiento
EC H-b	PET estirado biaxialmente con nanosílice	157	113	2,0	La microscopía no muestra la formación de huecos después de la extensión
	PET orientado biaxialmente	183	132	1,8	Muestra comercial
	HDPE	27	15	54,2	Muestra comercial
	LLDPE	33	26	24,4	Muestra comercial

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de una película opaca y brillante a partir de una composición termoplástica de poliéster, que comprende las etapas de
- 5 a) extrudir la composición de poliéster a través de un troquel de ranura, y templarla para formar una película sustancialmente amorfa que tiene una cristalinidad del 5% como máximo;
- b) calentar rápidamente la película amorfa hasta una temperatura de estiramiento en el intervalo de T_g a $(T_g + 50) ^\circ C$ al tiempo que se aplica una relación de estiramiento en el intervalo entre $\lambda_{iniciación}$ y $\lambda_{máxima}$ en dirección longitudinal, y una velocidad de estiramiento de al menos 1 m/min para formar una película orientada que presenta blanqueamiento por tensión, en el que $\lambda_{iniciación}$ es la relación de estiramiento a la cual se produce una transferencia desde un producto transparente hacia un producto blanqueado por tensión y $\lambda_{máxima}$ es relación de estiramiento a la que se produce el fallo de la película blanqueada por tensión;
- 10 c) termo-frugar la película orientada blanqueada por tensión;
- y en el que la composición termoplástica de poliéster sustancialmente consta de al menos un poliéster cristalizable derivado de al menos un diol alifático y al menos un ácido dicarboxílico aromático, y la composición está exenta de aditivos que inducen la formación de huecos.
- 20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición contiene como máximo el 5% en peso de aditivos convencionales.
- 25 3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el poliéster se selecciona del grupo que consiste en polietilentereftalato, polietilennaftalato, y sus copolímeros.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la película amorfa tiene una cristalinidad inferior al 3%.
- 30 5. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que la tasa de estiramiento es de hasta 600 m/min aproximadamente.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el calentamiento se realiza por inmersión de la película amorfa en un baño de calentamiento líquido.
- 35 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la temperatura de estiramiento está comprendida entre $(T_g + 5) ^\circ C$ y $(T_g + 30) ^\circ C$.
- 40 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el estiramiento se realiza con rodillos de alimentación y de estiramiento, cuya velocidad se puede controlar de tal forma que las fluctuaciones de la velocidad que se producen son, como máximo, del 1% aproximadamente.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que además comprende, después del estiramiento longitudinal, una etapa de aplicación de una relación de estiramiento en dirección transversal a una temperatura en el intervalo comprendido entre T_g y $(T_g + 50) ^\circ C$ para formar una película orientada biaxialmente, antes de la etapa de termo-frugado.
- 45 10. Película orientada opaca de poliéster que se puede obtener mediante un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, película que tiene una densidad de 500-1300 kg/m³ y una resistencia a la tracción de al menos 250 MPa.
- 50 11. Película orientada opaca de poliéster de acuerdo con la reivindicación 10, película que tiene una densidad de 800-1200 kg/m³ y una resistencia a la tracción de al menos 300 MPa.
- 55 12. Película orientada opaca de poliéster de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, película que además tiene un brillo superficial a 60° de al menos 50 UB y que presenta un valor de turbidez de al menos el 80%.
13. Uso de la película orientada opaca de poliéster de acuerdo con las reivindicaciones 10-12 para fabricar artículos acabados y semi-acabados.
- 60 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 para fabricar un textil entretejido, una cuerda o una bolsa.

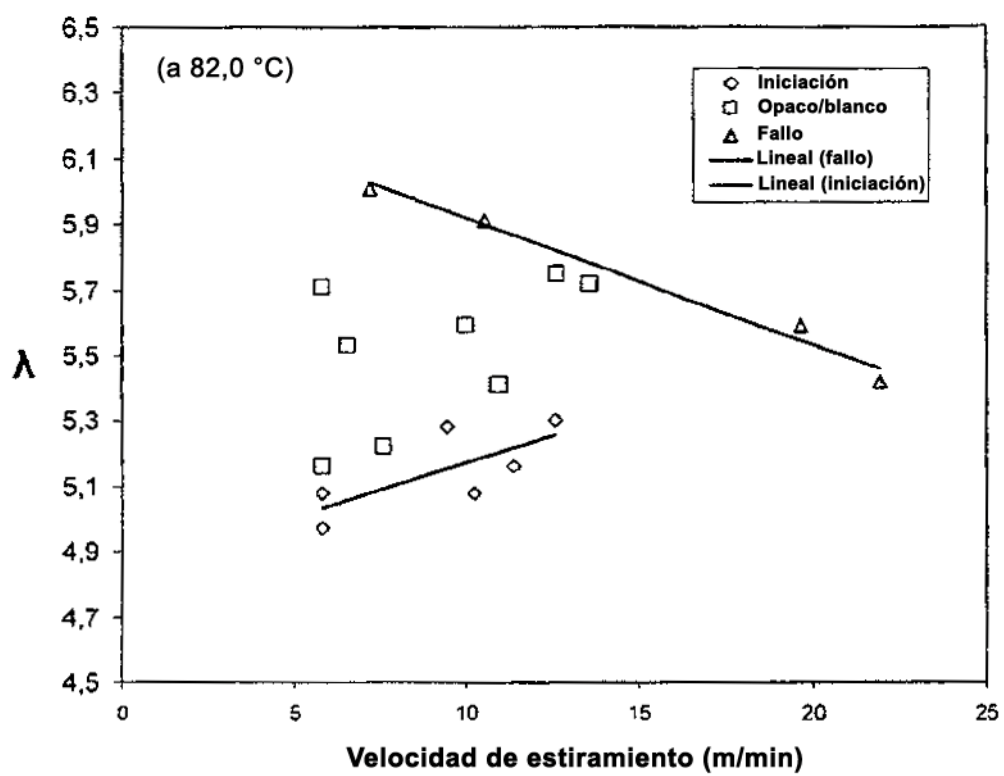


Fig. 1

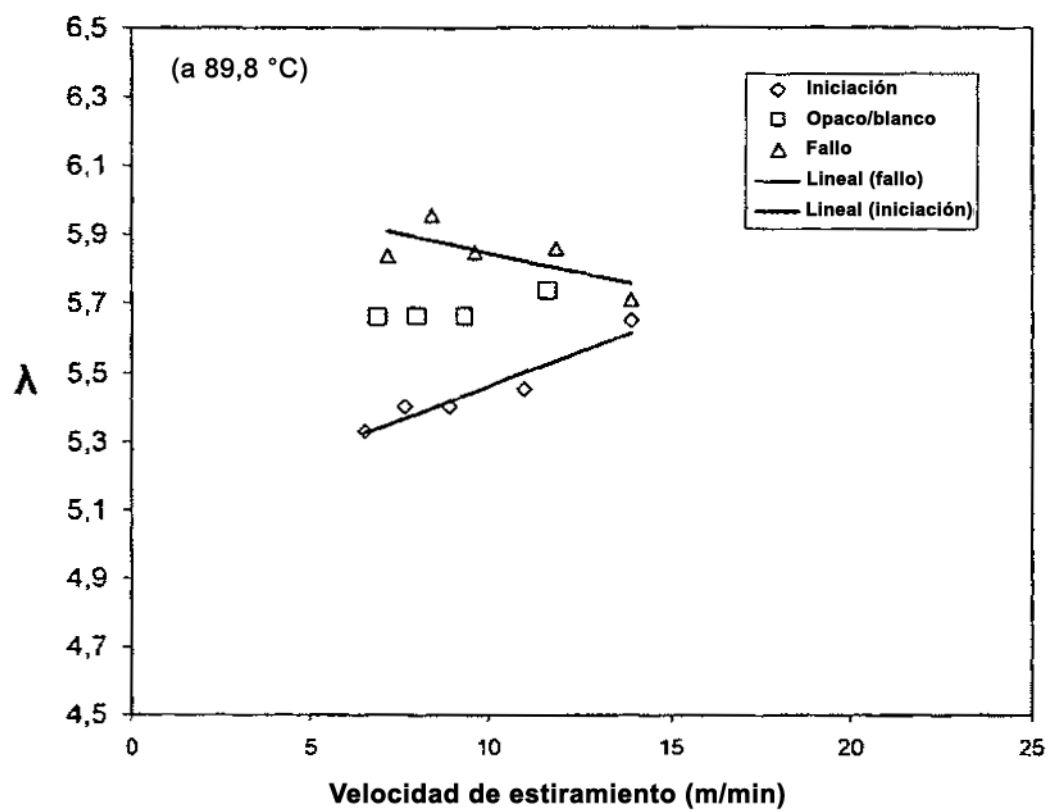


Fig. 2