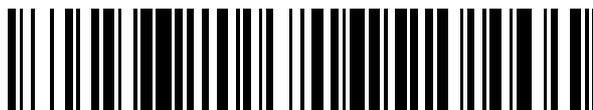


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 170**

51 Int. Cl.:

C08G 63/91	(2006.01)
H01L 21/64	(2006.01)
H01L 31/049	(2014.01)
H01L 31/056	(2014.01)
B29D 7/01	(2006.01)
B29C 47/00	(2006.01)
B29K 67/00	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
H01L 31/048	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12710528 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2683761**

54 Título: **Películas de poliéster resistentes a la hidrólisis**

30 Prioridad:

07.03.2011 GB 201103855
07.03.2011 US 201161449897 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2016

73 Titular/es:

DUPONT TEIJIN FILMS U.S. LIMITED
PARTNERSHIP (100.0%)
3600 Discovery Drive
Chester, VA 23836, US

72 Inventor/es:

BRENNAN, WILLIAM J.;
MORTLOCK, SIMON VERNON;
GOLDIE, WILLIAM BRYDEN;
ASHFORD, EMMA;
FORSYTH, KIRSTIN JAYNE;
TURNER, DAVID R. y
LOVATT, ALLAN

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 570 170 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).

Películas de poliéster resistentes a la hidrólisis**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a películas de poliéster, particularmente películas de poli(tereftalato de etileno) (PET), que presentan resistencia a la hidrólisis mejorada, y a un proceso para la producción de las mismas.

10 Las ventajosas propiedades mecánicas, estabilidad dimensional y propiedades ópticas de las películas de poliéster son muy conocidas. Sin embargo, las películas de poliéster son susceptibles a la degradación hidrolítica, que produce una reducción en la viscosidad intrínseca del polímero, y un consecuente deterioro en una o más de las propiedades deseables anteriormente mencionadas de la película, particularmente las propiedades mecánicas. La mala resistencia a la hidrólisis es un problema particular cuando la película se usa bajo condiciones húmedas y/o temperaturas elevadas y/o en aplicaciones exteriores, tales como en celdas fotovoltaicas (PV).

15 Con el fin de mejorar la resistencia a la hidrólisis de las películas de poliéster, se conoce incorporar estabilizadores de la hidrólisis en la película. Por ejemplo, la adición de carbodiimidias como agentes de remate de los extremos en composiciones de poliéster se propuso en los documentos US-5885709 y EP-0838500, entre otros, pero tales aditivos tienen una tendencia a emitir subproductos gaseosos perjudiciales. El documento US-2003/0219614-A1 informa que el uso de carbodiimidias poliméricas como estabilizadores de la hidrólisis reduce la tendencia al desprendimiento de gases. El documento US-2002/0065346-A1 enseña estabilizadores de la hidrólisis seleccionados de un compuesto fenólico, una oxazolina y/o una carbodiimida monomérica o polimérica, opcionalmente combinados con un fosfito orgánico. El documento GB-1048068 enseña el uso de sales de cobre de ácidos carboxílicos orgánicos como estabilizadores de la hidrólisis. Los documentos US-3657191 y US-3869427 enseñan la modificación de grupos terminales del poliéster mediante reacción con carbonatos de etileno o éteres glicídicos monofuncionales. Los poliésteres resistentes a la hidrólisis estabilizados por el uso de compuestos que contienen grupos epoxi terminales también se desvelan en el documento EP0292251-A. En el documento EP1209200 se informa que una combinación de un éster glicídico y un éter glicídico en presencia de un catalizador que promueve la reacción entre grupos glicídico y carboxilo mejora la resistencia a la hidrólisis de poliésteres, aunque esa divulgación se refiere a poli(tereftalato de butileno) (PBT), que cristaliza mucho más rápido que el PET, y su uso en la fabricación de materiales moldeados por inyección. El documento US-6498212 desvela poliésteres en los que la estabilidad hidrolítica se ha mejorado por el uso de un agente de remate de los extremos polimérico seleccionado de copolímeros de epoxietileno-acrilato de etilo, copolímeros de bloque de epoxiestireno-butadieno-estireno y copolímeros de aminopolietileno. El uso de ésteres alquílicos de ácido graso epoxidados (tal como éster 2-etilhexílico del ácido esteárico epoxidado) y/o glicéridos de ácido graso epoxidados (tales como aceite de soja o de linaza epoxidado) como estabilizadores de la hidrólisis en composiciones de poliéster se desvela en los documentos CA-2514589-A, US-4540729, US-5589126, US-7229697, US-7241507, US-2005/0137299-A1, US-2007/0238816-A1 y US-2007/0237972-A1. Otros métodos de mejora de la estabilidad hidrolítica de las películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) incluyen el control simultáneo de parámetros tales como viscosidad intrínseca, contenido de dietilenglicol y cristalinidad, como se desvela en el documento EP0738749-A. El control de la viscosidad intrínseca y la cristalinidad, en combinación con la presencia de un antioxidante, se informa en el documento EP0620245-A como mejora de las características de envejecimiento a alta temperatura (180 °C) sin perjuicio a las propiedades de deslaminación en el plano para películas de poliéster usadas como materiales aislantes en motores eléctricos y capacitores. Los documentos US-4115350 y US-4130541 enseñan que el producto de reacción de poliésteres con ésteres alquílicos epoxidados de ácidos mono-carboxílicos, amidas y tio-ácidos mejora la estabilidad térmica del poliéster en fibras y cordones producidos a partir de los mismos. El documento US-3372143 enseña que el producto de reacción de poliésteres con alcoxi- o ariloxi-éteres epoxidados mejora la capacidad de teñido de fibras producidas a partir de los mismos.

50 Uno de los problemas asociados a la incorporación de estabilizadores de la hidrólisis en películas de poliéster es que, aunque el aumento de la concentración de aditivo mejora la resistencia a la hidrólisis, lo hace a costa de una reducción en el punto de fusión y un deterioro en las propiedades mecánicas de la película de poliéster. Una de las consecuencias de una reducción en las propiedades mecánicas es que empeora la procesabilidad del poliéster en película, y la rotura de la banda de película se produce durante la fabricación y el posterior procesamiento.

55 Otro problema con el uso en las películas de poliéster del estado de la técnica de estabilizadores de la hidrólisis basados en ácidos grasos epoxidados, particularmente glicéridos de ácido graso epoxidados, es que tales aditivos tienen una tendencia a descomponerse durante la fabricación y procesamiento de películas, con desprendimiento de acroleína, una sustancia altamente tóxica, inflamable y maloliente.

60 Un problema adicional con los estabilizadores de la hidrólisis conocidos, particularmente aquellos basados en ciertos glicéridos de ácido graso epoxidados y compuestos de glicídico multifuncionales, es la reducción de la calidad y procesabilidad de las películas cuando tales aditivos se incorporan en la película en una cantidad eficaz para proporcionar resistencia a la hidrólisis mejorada. En particular, tales aditivos inducen defectos de perfil y niveles inaceptables de líneas por la hilera en películas de poliéster, es decir, mala uniformidad en el espesor y/o ligera transmisión a través de la banda de película, y el extruido puede ser imposible de procesar sobre una línea de película debido a la rotura de la banda de película. Se cree que tales problemas son al menos parcialmente

atribuibles a la reticulación y formación de gel, que interfieren con el proceso de estiramiento experimentado por la película durante su fabricación. Otro problema de usar compuestos de glicidilo multifuncionales como estabilizadores de la hidrólisis para el PET es que su mayor velocidad de extensión de cadenas del poliéster aumenta la viscosidad del fundido, que a su vez reduce la salida de extrusión a una temperatura dada, y esto es económicamente no deseable. Aunque la viscosidad podría entonces reducirse teóricamente aumentando las temperaturas del fundido, esto conduciría a elevadas velocidades de degradación del polímero y estabilizador de la hidrólisis y produciría la formación de gel. La formación de gel es mucho menos problemática en la fabricación de otros productos de poliéster, tales como productos de PBT moldados por inyección, en parte debido al espesor mucho mayor de aquellos productos en comparación con la película de poliéster.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar películas de poliéster resistentes a la hidrólisis alternativas, particularmente en las que la resistencia a la hidrólisis mejora, particularmente en las que la película puede fabricarse y usarse sin el desprendimiento de subproductos tóxicos, particularmente mientras que se mantiene o mejora la facilidad y eficiencia y economía de la fabricación de películas sin aumentar la rotura de películas, particularmente en las que se reduce el nivel de líneas por la hilera y defectos de perfil, y particularmente sin perjuicio a las propiedades mecánicas y/u ópticas de la película.

Según la presente invención, se proporciona una película de poliéster biaxialmente orientada que comprende poliéster (preferentemente poli(tereftalato de etileno)) y al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado, en la que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en la que la película de poliéster comprende además un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicos del grupo I y grupo II.

En la presente invención, dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de cationes metálicos del grupo I o grupo II, que catalizan la reacción.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una película de poliéster biaxialmente orientada que comprende poliéster (preferentemente poli(tereftalato de etileno)) y al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado, en la que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en la que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicos del grupo I y grupo II.

El estabilizador de la hidrólisis usado en la presente invención actúa de rematador de grupos terminales para el poliéster reaccionando con los grupos terminales carboxilo y/o los grupos terminales hidroxilo del poliéster, y se cree que la reacción predominante es con los grupos terminales carboxilo. Los grupos terminales carboxilo han demostrado ser principalmente responsables de la degradación hidrolítica de los poliésteres, que incluyen poli(tereftalato de etileno). El grupo glicidilo del estabilizador de la hidrólisis reacciona rápidamente con los grupos terminales del poliéster a temperaturas elevadas y, lo que es más importante, lo hace con eliminación cero de subproductos tóxicos durante la fabricación del poliéster modificado o durante la posterior fabricación y uso de la película de poliéster. El estabilizador de la hidrólisis se incorpora fácilmente en el poliéster.

Los cationes metálicos están presentes en una cantidad catalíticamente activa suficiente para catalizar la reacción entre el estabilizador de la hidrólisis y al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster.

En una realización preferida, la cantidad de catión metálico presente en la película, y/o presente en la mezcla de reacción durante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster, es al menos 40 ppm, preferentemente al menos 45 ppm, preferentemente al menos 65 ppm, preferentemente al menos 80 ppm, y preferentemente al menos 100 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster producido. Preferentemente, la cantidad de catión metálico es no más de aproximadamente 1000 ppm, preferentemente no más de aproximadamente 500 ppm, preferentemente no más de aproximadamente 275 ppm, normalmente no más de aproximadamente 200 ppm y en una realización no más de aproximadamente 150 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster. Preferentemente, la cantidad de catión metálico está en el intervalo de 45 ppm a 500 ppm, más preferentemente de 65 ppm a 275 ppm, más preferentemente de 100 ppm a 200 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster.

En una realización alternativa, la cantidad de catión metálico presente en la película, y/o presente en la mezcla de reacción durante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster, es al menos 10 ppm, preferentemente al menos 15 ppm, preferentemente al menos 35 ppm, preferentemente al menos 50 ppm, y preferentemente al menos 70 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster producido. En esta realización, la cantidad de catión metálico normalmente no es más de aproximadamente 1000 ppm, no más de aproximadamente

500 ppm, preferentemente no más de aproximadamente 250 ppm, normalmente no más de aproximadamente 150 ppm y en una realización no más de aproximadamente 100 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster. En esta realización, la cantidad de catión metálico está preferentemente en el intervalo de 15 ppm a 500 ppm, más preferentemente de 35 ppm a 250 ppm, más preferentemente de 70 ppm a 150 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster.

Como se usa en el presente documento, los términos "Grupo I" y "Grupo II" tienen su significado químico convencional y se refieren a los grupos correspondientes en la tabla periódica. En una realización preferida, los cationes metálicos son cationes metálicos del grupo I, preferentemente sodio o potasio, preferentemente sodio.

Se cree que el efecto catalítico es un resultado del catión y, por tanto, el anión correspondiente del catalizador puede ser cualquier molécula o átomo negativamente cargado adecuado. En una realización, el anión va a seleccionarse de hidróxido, poliacrilato, hidrogenocarbonato, carboxilato, cloruro, acetato, formiato y nitrato. En una realización preferida, el anión está seleccionado de hidróxido o poliacrilato. Poliacrilatos adecuados son aquellos que tienen un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000. La película de poliéster es una película auto-portante u hoja, por lo cual se indica una película u hoja capaz de existir independiente en ausencia de una base de soporte.

El poliéster de dicha película de poliéster es preferentemente poli(tereftalato de etileno) o poli(naftalato de etileno), y más preferentemente poli(tereftalato de etileno), pero también puede contener cantidades relativamente menores de uno o más residuos derivados de otros ácidos dicarboxílicos y/o dioles. Otros ácidos dicarboxílicos incluyen ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 1,4-, 2,5-, 2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 1,10-decanodicarboxílico y ácidos dicarboxílicos alifáticos de la fórmula general $C_nH_{2n}(COOH)_2$ en la que n es 2 a 8, tal como ácido succínico, ácido glutárico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico o ácido pimélico. Otros dioles incluyen glicoles alifáticos y cicloalifáticos, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol. Preferentemente, la película de poliéster contiene solo un ácido dicarboxílico, es decir, ácido tereftálico. Preferentemente, el poliéster contiene solo un glicol, es decir, etilenglicol. La resina de poliéster es el principal componente de la película, y constituye al menos el 50 %, preferentemente al menos el 65 %, preferentemente al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, y preferentemente al menos el 95 % en peso del peso total de la película.

La viscosidad intrínseca del poliéster a partir del cual se fabrica la película es preferentemente al menos aproximadamente 0,65, preferentemente al menos aproximadamente 0,70, preferentemente al menos aproximadamente 0,75 y preferentemente al menos aproximadamente 0,80.

La formación del poliéster se efectúa convenientemente de una manera conocida por condensación o intercambio de éster, generalmente a temperaturas de hasta aproximadamente 295 °C. En una realización preferida puede usarse polimerización en estado sólido para aumentar la viscosidad intrínseca al valor deseado, usando técnicas convencionales muy conocidas en la técnica, por ejemplo, usando un lecho fluidizado tal como un lecho fluidizado de nitrógeno o un lecho fluidizado a vacío usando una secadora a vacío giratoria.

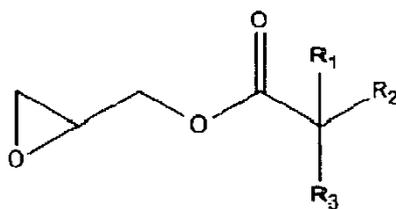
El estabilizador de la hidrólisis está preferentemente presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2,5 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2,0 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,3 % a aproximadamente el 1,75 %, más preferentemente de aproximadamente el 0,3 % a aproximadamente el 1,5 %, con respecto al peso total de la película.

El ácido monocarboxílico ramificado a partir del cual se deriva el estabilizador de la hidrólisis tiene de 5 a 50 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 25 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 11 átomos de carbono, y en una realización tiene 10 átomos de carbono. El ácido monocarboxílico está preferentemente saturado, es decir, los enlaces carbono-carbono en la molécula son enlaces sencillos. El ácido monocarboxílico ramificado es preferentemente uno en que el átomo de carbono adyacente al grupo ácido carboxílico (denominado en lo sucesivo el átomo de "carbono α") es un átomo de carbono terciario, es decir, está unido mediante tres enlaces sencillos carbono-carbono a tres átomos de carbono distintos del átomo de carbono del grupo ácido carboxílico, y cada uno de dichos tres átomos de carbono puede ser parte de un grupo alquileo o un grupo alquilo. El ácido monocarboxílico es preferentemente un material sintético, es decir, se fabrica mediante síntesis orgánica que comprende al menos una etapa sintética según procedimientos convencionales (véase, por ejemplo, el documento WO-01/56966-A1), en vez de un material que existe de forma natural (tal como un ácido graso) que puede requerir aislamiento de una sustancia que existe de forma natural.

El estabilizador de la hidrólisis usado en la presente invención puede fabricarse por la conocida reacción de epíclorhidrina con el ácido monocarboxílico ramificado deseado. La reacción puede realizarse usando catalizadores ácidos o básicos convencionales, tales como carboxilatos de metal alcalino y haluros de amonio cuaternario, normalmente a temperaturas elevadas (son típicas temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C).

En una realización se usa un único estabilizador de la hidrólisis en la película de poliéster, pero en una realización preferida puede usarse una mezcla de estabilizadores de la hidrólisis como se define en el presente documento, en cuyo caso la concentración total de estabilizadores de la hidrólisis está dentro de los intervalos anteriormente mencionados. El (Los) éster(es) glicidílico(s) descrito(s) en el presente documento se usa/n preferentemente según la invención en ausencia de otros estabilizadores de la hidrólisis (es decir, en ausencia de un estabilizador de la hidrólisis que no es un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado) y en una realización en ausencia de compuesto(s) de éter glicidílico, particularmente compuestos de éter di- o poli-glicidílico por los motivos dados anteriormente en este documento. En una realización, la película de poliéster descrita en el presente documento consiste esencialmente en poli(tereftalato de etileno) y al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado. En una realización de la presente invención, el (los) estabilizador(es) de la hidrólisis usado(s) en la presente invención consiste(n) esencialmente en al menos un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado.

En una realización, el estabilizador de la hidrólisis tiene la fórmula (I):



(I)

en la que:

R¹ y R² están seleccionados independientemente de alquilo, y preferentemente al menos uno (y en una realización solo uno) de R¹ y R² están seleccionados de metilo; R³ está seleccionado de hidrógeno y alquilo, y preferentemente de alquilo; en la que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R¹, R² y R³ es de 3 a 48, preferentemente de 3 a 23, preferentemente de 3 a 13, preferentemente de 6 a 10, preferentemente de 7 a 9, y en una realización es 8.

En una realización se usa una mezcla de estabilizadores de la hidrólisis, cada uno independientemente seleccionado según la fórmula (I), y en una realización de forma que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R¹, R² y R³ en cada componente de la mezcla sea el mismo.

En una realización preferida, R¹ está seleccionado de metilo, y R² y R³ están seleccionados independientemente de alquilo, en la que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R² y R³ es de 2 a 47, preferentemente de 2 a 22, preferentemente de 2 a 12, preferentemente de 5 a 9, preferentemente de 6 a 8, y en una realización es 7. En una realización se usa una mezcla de estos estabilizadores de la hidrólisis preferidos, preferentemente de forma que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R¹, R² y R³ en cada componente de la mezcla sea el mismo.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo" se refiere preferentemente a un grupo de hidrocarburo acíclico de cadena lineal sin sustituir de fórmula [-C_nH_{2n+1}].

El estabilizador de la hidrólisis, por ejemplo, el compuesto de fórmula (I) anterior, puede presentar quiralidad, en cuyo caso el estabilizador de la hidrólisis puede estar presente como cualquier enantiómero o como una mezcla de enantiómeros.

En una realización, el estabilizador de la hidrólisis tiene preferentemente una viscosidad inferior a 100 mPa.s, preferentemente inferior a 50 mPa.s, preferentemente inferior a 25 mPa.s a 20 °C, medida según ASTM D445.

El estabilizador de la hidrólisis usado en la presente invención reacciona con el poliéster a temperaturas elevadas, normalmente entre aproximadamente 160 °C y 300 °C, y lo hace así con rápidos tiempos de reacción, normalmente mucho menos de 1 segundo a 290 °C.

El estabilizador de la hidrólisis puede introducirse en diversas etapas durante el proceso de producción de películas, concretamente:

1. Añadiendo el aditivo durante la fabricación del poliéster a partir de sus monómeros, y esto normalmente se efectuaría al final del proceso de polimerización, inmediatamente antes de la extrusión en pellas. En una realización, el poliéster modificado puede entonces tratarse adicionalmente por polimerización en estado

sólido con el fin de aumentar la IV a un valor deseado.

2. Haciendo reaccionar el aditivo con la pastilla de poliéster fuera de línea fundiendo la pastilla, mezclando el fundido con el aditivo, luego re-extruyendo y peletizando el poliéster modificado en pastillas.

3. Añadiendo el aditivo (normalmente en la que el aditivo es un líquido) a la pastilla de polímero antes de durante la introducción del polímero en la prensa extrusora usada en el proceso de fabricación de películas (por ejemplo, añadiendo el aditivo al polímero en la tolva de la prensa extrusora), y luego extruyendo esta mezcla dejando que el aditivo y el poliéster reaccionen juntos en la prensa extrusora (normalmente una prensa extrusora de doble husillo).

4. Inyectando el aditivo (normalmente en la que el aditivo es un líquido) en el polímero fundido resultante del proceso de extrusión (es decir, una vez el polímero está en el estado fundido dentro de la prensa extrusora, normalmente una prensa extrusora de doble husillo, y normalmente después de que el polímero haya pasado a través de cualquier zona de desvolatilización) pero antes de colarse el polímero en una película.

5. Añadiendo el aditivo durante la fabricación del poliéster a partir de sus monómeros, que se efectúa preferentemente al final del proceso de polimerización, antes de la extrusión directa en una película. El proceso de extrusión directa se denomina en el presente documento "producción de película por polimerización acoplada" o "producción de película por polimerización acoplada cerrada", en la que se prescinde de la etapa intermedia de peletización, y es particularmente ventajoso. Un proceso acoplado cerrado puede operar con una disposición de mezcla estática o dinámica entre el reactor de polimerización y la hilera de película, en el que la mezcla se efectúa después de la adición del estabilizador de la hidrólisis. Los sistemas de mezcla estática y dinámica son convencionales en la materia. En una disposición de mezcla estática, la disposición de elementos no móviles mezcla continuamente los materiales a medida que la corriente del fundido circula a través de la mezcladora. Sistemas de mezcla dinámica adecuados incluyen prensas extrusoras u otros sistemas de tornillo de Arquímedes. En una realización preferida de la presente invención, el proceso acoplado cerrado opera con una disposición de mezcla estática, y los inventores observaron sorprendentemente que puede obtenerse suficiente mezcla para lograr los beneficios de la invención con solo una disposición de mezcla estática. Es sorprendente que un proceso acoplado cerrado aplicado a este sistema sea capaz de prescindir de mezcla dinámica sin perjuicio a las propiedades de la película final. En el proceso acoplado cerrado, una etapa de polimerización en estado sólido intermedia puede evitarse y preferentemente se evita. El proceso acoplado cerrado reduce la cantidad de agua presente en el polímero, evitando así la necesidad de una etapa de secado antes de la formación de película, y también reduce la cantidad de agua presente en la matriz polimérica disponible para la reacción con el estabilizador de la hidrólisis. El reducido contenido de agua permite prescindir de la etapa de polimerización en estado sólido intermedia, y permite que la película de poliéster tolere un mayor contenido de grupos terminales carboxilo sin pérdida de estabilidad hidrolítica. Así, en esta realización, el contenido de grupos terminales carboxilo normalmente está en el intervalo de aproximadamente 15×10^{-6} a aproximadamente 50×10^{-6} miliequivalentes/g (meq/g), más normalmente de aproximadamente 20×10^{-6} a aproximadamente 40×10^{-6} meq/g, mientras que un proceso SSP típico reduce el contenido de grupos terminales carboxilo a menos de aproximadamente 15×10^{-6} meq/g, y normalmente aproximadamente 10×10^{-6} meq/g. El contenido de carboxilo se determina por valoración con hidróxido sódico después de la disolución del polímero en alcohol bencílico caliente.

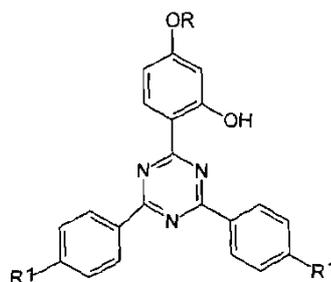
En una realización, el estabilizador de la hidrólisis se introduce mediante una de las vías (2), (3) y (4) anteriores, preferentemente mediante la vía (4). En una realización se produce una mezcla madre añadiendo una cantidad en exceso de estabilizador de la hidrólisis, con respecto a la cantidad deseada en la película final, y esto es de particular utilidad para la vía de proceso (2) anterior. En otra realización preferida, el estabilizador de la hidrólisis se introduce mediante la vía (5).

En la presente invención, el (los) catión (cationes) metálico(s) puede(n) añadirse al poliéster o sus monómeros antes de o simultáneamente con la adición del estabilizador de la hidrólisis. Alternativamente, el (los) catión (cationes) metálico(s) puede(n) añadirse al estabilizador de la hidrólisis antes de o simultáneamente con la adición de dicho estabilizador de la hidrólisis al poliéster o sus monómeros. Preferentemente, el (los) catión (cationes) metálico(s) se añade(n) al poliéster o sus monómeros, y preferentemente antes de la adición a los mismos del estabilizador de la hidrólisis. En una realización preferida, los cationes metálicos se añaden al inicio de la reacción de polimerización para preparar el poliéster.

Los inventores observaron sorprendentemente el mejorado rendimiento de producto usando la vía de proceso (4), y en particular películas fabricadas por esta vía demuestran estabilidad hidrolítica mejorada, con respecto a las películas fabricadas usando tecnología de mezcla madre con la vía (2) anterior. Se cree que la adición relativamente tardía de estabilizador de la hidrólisis al poliéster en el proceso de extrusión minimiza el aumento de grupos terminales carboxilo producidos por degradación térmica durante la fabricación de películas. Además, la ventaja de la vía (4) con respecto a la vía de la mezcla madre, por ejemplo, es que permite mayor uso de película de recuperación (es decir, película residual del proceso de fabricación de películas, por ejemplo, resultante de "corte de bordes" normalmente realizado después de la etapa de rama tensora con el fin de proporcionar una película de anchura uniforme). El poliéster de recuperación normalmente tiene una viscosidad intrínseca más baja, y una mayor concentración de grupos terminales carboxilo, que la pastilla de poliéster virgen y la adición relativamente tardía del

estabilizador de la hidrólisis permite la estabilización de tanto el poliéster virgen como de recuperación. La capacidad para usar mayores niveles de recuperación mientras que se proporciona estabilidad a la hidrólisis mejorada es una ventaja particular de la presente invención. Sorprendentemente, también se observó rendimiento de producto mejorado usando la vía de proceso (5), de nuevo en términos de estabilidad hidrolítica mejorada.

En una realización, la película puede adicionalmente un absorbente de UV. El absorbente de UV tiene un coeficiente de extinción mucho mayor que el del poliéster de forma que la mayoría de la luz UV incidente sea absorbida por el absorbente de UV en vez de por el poliéster. El absorbente de UV generalmente disipa la energía absorbida como calor, evitando así la degradación de la cadena del polímero, y mejorando la estabilidad del poliéster a la luz UV. Normalmente, el absorbente de UV es un absorbente de UV orgánico, y ejemplos adecuados incluyen los desvelados en Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, John Wiley & Sons, Volumen 23, Páginas 615 a 627. Ejemplos particulares de absorbentes de UV incluyen benzofenonas, benzotriazoles (documentos US-4684679, US-4812498 y US-4681905), benzoxazinonas (documentos US-4446262, US-5251064 y US-5264539) y triazinas (documentos US-3244708, US-3843371, US-4619956, US-5288778 y WO 94/05645). El absorbente de UV puede incorporarse en la película según uno de los métodos descritos en el presente documento. En una realización, el absorbente de UV puede incorporarse químicamente en la cadena de poliéster. Los documentos EP-A-0006686, EP-A-0031202, EP-A-0031203 y EP-A-0076582, por ejemplo, describen la incorporación de una benzofenona en el poliéster. La enseñanza específica de los documentos anteriormente mencionados con respecto a los absorbentes de UV se incorpora en el presente documento por referencia. En una realización particularmente preferida, la estabilidad a UV mejorada en la presente invención se proporciona por triazinas, más preferentemente hidroxifeniltriazinas, y particularmente compuestos de hidroxifeniltriaina de fórmula (II):



(II)

en la que R es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₆ sustituido con halógeno o con alcoxi C₁-C₁₂, o es bencilo y R¹ es hidrógeno o metilo. R es preferentemente alquilo C₁-C₁₂ o bencilo, más preferentemente alquilo C₃-C₆, y particularmente hexilo. R¹ es preferentemente hidrógeno. Un absorbente de UV especialmente preferido es 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexil)oxi-fenol, que está comercialmente disponible como Tinuvin™ 1577 FF de Ciba-Additives.

La cantidad de absorbente de UV está preferentemente en el intervalo del 0,1 % al 10 %, más preferentemente 0,2 % al 7 %, más preferentemente 0,6 % al 4 %, particularmente 0,8 % al 2 %, y especialmente 0,9 % al 1,2 % en peso, con respecto al peso total de la película.

La película también comprende preferentemente un antioxidante. Puede usarse una gama de antioxidantes, tal como antioxidantes que funcionan atrapando radicales o descomponiendo peróxido. Antioxidantes que atrapan radicales adecuados incluyen fenoles impedidos, aminas aromáticas secundarias y aminas impedidas, tales como Tinuvin™ 770 (Ciba-Geigy). Antioxidantes que descomponen peróxido adecuados incluyen compuestos de fósforo trivalente, tales como fosfonitos, fosfitos (por ejemplo, fosfato de trifenilo y fosfitos de trialquilo) y tiosinergistas (por ejemplo, ésteres del ácido tiodipropiónico, tales como tiodipropionato de dilaurilo). Se prefieren antioxidantes de fenol impedido. Un fenol impedido particularmente preferido es tetraquis-(metilen-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato)metano, que está comercialmente disponible como Irganox™ 1010 (Ciba-Geigy). Otros fenoles impedidos comercialmente disponibles adecuados incluyen Irganox™ 1035, 1076, 1098 y 1330 (Ciba-Geigy), Santanox™ R (Monsanto), antioxidantes Cyanox™ (American Cyanamid) y antioxidantes Goodrite™ (BF Goodrich). La concentración de antioxidante presente en la película de poliéster está preferentemente en el intervalo de 50 ppm a 5000 ppm de poliéster, más preferentemente en el intervalo de 300 ppm a 1500 ppm, particularmente en el intervalo de 400 ppm a 1200 ppm, y especialmente en el intervalo de 450 ppm a 600 ppm. Puede usarse una mezcla de más de un antioxidante, en cuyo caso la concentración total del mismo está preferentemente dentro de los intervalos anteriormente mencionados. La incorporación de antioxidante en el poliéster puede efectuarse por técnicas convencionales, y preferentemente mezclando con los reactantes monoméricos de los que se deriva el poliéster, particularmente al final de la reacción de esterificación directa o intercambio de éster, antes de la policondensación.

La película puede comprender además cualquier otro aditivo convencionalmente empleado en la fabricación de películas de poliéster. Así, agentes tales como agentes de reticulación, colorantes, cargas, pigmentos, agentes de vaciado, lubricantes, secuestrantes de radicales, estabilizadores térmicos, retardantes e inhibidores de la llama, agentes antiapelmazantes, agentes tensioactivos, adyuvantes de deslizamiento, mejoradores del brillo, prodegradantes, modificadores de la viscosidad y estabilizadores de la dispersión pueden incorporarse según convenga. Tales componentes pueden introducirse en el polímero de un modo convencional. Por ejemplo, mezclando con los reactantes monoméricos de los que se deriva el polímero formador de película, o los componentes pueden mezclarse con el polímero por mezcla por tamboreo o en seco o combinando en una prensa extrusora, seguido de enfriamiento y, normalmente, trituración en gránulos o pastillas. También puede emplearse tecnología de mezcla madre.

La película puede, en particular, comprender una carga en partículas que puede mejorar la manipulación y capacidad de devanado durante la fabricación, y puede usarse para modular las propiedades ópticas. La carga en partículas puede ser, por ejemplo, una carga inorgánica en partículas (por ejemplo, óxidos metálicos o de metaloide, tales como alúmina, titanía, talco y sílice (especialmente sílice precipitada o de diatomeas y geles de sílice), arcilla china calcinada y sales de metales alcalinos, tales como los carbonatos y sulfatos de calcio y bario). Cualquier carga inorgánica presente debe estar finamente dividida y el diámetro de partícula medio distribuido en volumen (diámetro esférico equivalente correspondiente al 50 % del volumen de todas las partículas, leído en la curva de distribución acumulada que relaciona el % de volumen con el diámetro de las partículas - frecuentemente denominado el valor "D(v,0,5)") del mismo está preferentemente en el intervalo de 0,01 a 5 μm , más preferentemente 0,05 a 1,5 μm , y particularmente 0,15 a 1,2 μm . Preferentemente al menos el 90 %, más preferentemente al menos el 95 % en volumen de las partículas de carga inorgánica, están dentro del intervalo del diámetro de partícula medio distribuido en volumen $\pm 0,8 \mu\text{m}$, y particularmente $\pm 0,5 \mu\text{m}$. El tamaño de partícula de las partículas de carga puede medirse por microscopio electrónico, contador Coulter, análisis de sedimentación y dispersión de la luz estática o dinámica. Se prefieren técnicas basadas en difracción de luz láser. El tamaño de partícula medio puede determinarse representando una curva de distribución acumulada que representa el porcentaje de volumen de partícula por debajo de tamaños de partícula elegidos y midiendo el percentil 50.

La formación de la película de poliéster puede efectuarse por técnicas de extrusión convencionales muy conocidas en la técnica. En términos generales, el proceso comprende las etapas de extruir una capa de polímero fundido a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 280 a aproximadamente 300 $^{\circ}\text{C}$, enfriar bruscamente el extruido y orientar el extruido bruscamente enfriado. La orientación puede efectuarse por cualquier proceso conocido en la técnica para producir una película orientada, por ejemplo, un proceso de película tubular o plana. La orientación biaxial se efectúa estirando en dos direcciones mutuamente perpendiculares en el plano de la película para lograr una combinación satisfactoria de propiedades mecánicas y físicas. En un proceso tubular, la orientación biaxial simultánea puede efectuarse extruyendo un tubo de poliéster termoplástico que posteriormente se enfría bruscamente, se recalienta y a continuación se expande por presión de gas interno para inducir la orientación transversa, y se estira a una velocidad que inducirá orientación longitudinal. En el proceso de película plana preferido, el poliéster formado de película se extruye a través de una boquilla de ranura y rápidamente se enfría bruscamente en un rodillo de colada enfriado para garantizar que el poliéster se inactive al estado amorfo. La orientación se efectúa entonces estirando el extruido bruscamente enfriado en al menos una dirección a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del poliéster. La orientación secuencial puede efectuarse estirando un extruido bruscamente enfriado plano en primer lugar en una dirección, normalmente la dirección longitudinal, es decir, la dirección hacia adelante a través de la máquina de estiramiento de película, y a continuación en la dirección transversa. El estiramiento hacia adelante del extruido se efectúa convenientemente sobre un conjunto de rodillos giratorios o entre dos pares de rodillos de compresión, efectuándose entonces el estiramiento transverso en un aparato de rama tensora. El estiramiento se efectúa generalmente de manera que la dimensión de la película orientada sea de 2 a 5, más preferentemente 2,5 a 4,5 veces su dimensión original en la o cada dirección de estiramiento. Normalmente, el estiramiento se efectúa a temperaturas superiores a la T_g del poliéster, preferentemente aproximadamente 15 $^{\circ}\text{C}$ superiores a la T_g . Pueden usarse mayores relaciones de estiramiento (por ejemplo, hasta aproximadamente 8 veces) si se requiere la orientación en solo una dirección. No es necesario estirar igualmente en las direcciones de la máquina y transversa, aunque esto se prefiere si se desean propiedades equilibradas.

Una película estirada puede estabilizarse dimensionalmente, y preferentemente se estabiliza, por fijación térmica bajo soporte dimensional a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del poliéster, pero por debajo de la temperatura de fusión del mismo, para inducir la cristalización deseada del poliéster. Durante la fijación térmica puede realizarse una pequeña cantidad de relajación dimensional en la dirección transversa (TD) mediante un procedimiento conocido como "convergencia". La convergencia puede implicar un encogimiento dimensional del orden del 2 al 4 %, pero una relajación dimensional análoga en el proceso o dirección de la máquina (MD) es difícil de lograr ya que se requieren bajas tensiones de línea y el control de la película y el devanado se vuelve problemático. La temperatura de fijación térmica real y el tiempo variarán dependiendo de la composición de la película y su encogimiento térmico final deseado, pero no deben seleccionarse de manera que se degraden sustancialmente las propiedades de resistencia de la película tales como la resistencia al desgarro. Dentro de estos conceptos, una temperatura de fijación térmica de aproximadamente 180 a 245 $^{\circ}\text{C}$ es generalmente deseable. En una realización, la temperatura de fijación térmica está dentro del intervalo de aproximadamente 200 a

aproximadamente 225 °C, que proporciona mejoras inesperadas en la estabilidad hidrolítica. Después de la fijación térmica, la película normalmente se inactiva rápidamente con el fin de inducir la cristalinidad deseada del poliéster.

5 En una realización, la película puede estabilizarse adicionalmente mediante el uso de una etapa de fijación en línea. Alternativamente, el tratamiento de relajación puede realizarse fuera de línea. En esta etapa adicional, la película se calienta a una temperatura inferior a la de la etapa de fijación térmica, y con una tensión en MD y TD muy reducida. La tensión experimentada por la película es una tensión baja y normalmente inferior a 5 kg/m, preferentemente inferior a 3,5 kg/m, más preferentemente en el intervalo de 1 a aproximadamente 2,5 kg/m, y normalmente en el intervalo de 1,5 a 2 kg/m de anchura de película. Para un proceso de relajación que controla la velocidad de película, 10 la reducción en la velocidad de película (y, por tanto, la relajación de la tensión) normalmente está en el intervalo del 0 al 2,5 %, preferentemente 0,5 al 2,0 %. No hay aumento en la dimensión de la película durante la etapa de estabilización térmica. La temperatura que va a usarse para la etapa de estabilización térmica puede variar dependiendo de la combinación deseada de propiedades de la película final, dando una mayor temperatura mejores propiedades de encogimiento residual, es decir, menores. Una temperatura de 135 a 250 °C es generalmente deseable, preferentemente 150 a 230 °C, más preferentemente 170 a 200 °C. La duración del calentamiento dependerá de la temperatura usada, pero normalmente está en el intervalo de 10 a 40 segundos, prefiriéndose una duración de 20 a 30 segundos. Este proceso de estabilización térmica puede llevarse a cabo mediante una variedad de métodos, que incluyen configuraciones planas y verticales y tanto "fuera de línea" como etapa de proceso separada como "en línea" como una continuación del proceso de fabricación de películas. La película así procesada 20 presentará un encogimiento térmico más pequeño que el producido en ausencia de tal relajación después de la fijación térmica.

El espesor de la película de poliéster está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 µm, y más preferentemente no superior a aproximadamente 250 µm, y normalmente entre aproximadamente 37 µm y 150 µm. 25

En una realización, la película es opaca, y tales películas son de uso particular como plano trasero en una celda PV. Una película opaca preferentemente presenta una densidad óptica de transmisión (TOD) de al menos 0,4, preferentemente al menos 0,5, preferentemente al menos 0,6, preferentemente al menos 0,7, preferentemente al menos 1,0 y preferentemente al menos 1,5, y en una realización preferentemente al menos 2,0, preferentemente al menos 3,0, y preferentemente al menos 4,0. Una película opaca puede pigmentarse según se requiera, y en una realización de la invención, la película de la invención es blanca, gris o negra. Puede usarse cualquier opacificante y/o agente de blanqueamiento adecuado, como se conoce en la técnica. 30

35 En otra realización, la película es blanca, que puede efectuarse por incorporación en su interior de una cantidad eficaz de un agente de blanqueamiento. Agentes de blanqueamiento adecuados incluyen una carga inorgánica en partículas tales como aquellas citadas anteriormente en este documento, una carga de resina incompatible, o una mezcla de dos o más de tales cargas. Preferentemente, el agente de blanqueamiento es una carga inorgánica en partículas, preferentemente dióxido de titanio y/o sulfato de bario, y en una realización preferida la carga es sulfato de bario solo. La cantidad de carga inorgánica incorporada en la película normalmente está en el intervalo del 5 % al 30 % en peso, preferentemente 10 % al 25 % en peso, basado en el peso del poliéster en la capa. Una película blanca preferentemente presenta un índice de blancura, medido como se describe en el presente documento, en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 120 unidades. Una película blanca normalmente presenta una TOD en el intervalo de 0,4 a 1,75, preferentemente al menos 0,5, preferentemente al menos 0,6, preferentemente al menos 0,7. 40 45

En una realización alternativa, la película es gris o negra, presentando normalmente una TOD de al menos 2,0, más normalmente al menos 3,0, más normalmente al menos 4,0, y esto puede lograrse por incorporación en su interior de una cantidad eficaz de un opacificante, tal como negro de carbón, o una carga metálica tal como polvo de aluminio, como se conoce en la técnica. El negro de carbón es un opacificante preferido. Normalmente, una película tal comprende en el intervalo de aproximadamente el 0,3 % a aproximadamente el 10 %, preferentemente 0,5 % al 7 %, particularmente 1 % al 5 %, y especialmente 2 % al 4 % de opacificantes, en peso basado en el peso del poliéster. Los opacificantes tienen adecuadamente un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,01 a 1,5 µm, particularmente 0,02 a 0,05 µm. Una película opaca tal también puede contener opcionalmente un agente de blanqueamiento. 50 55

En una realización preferida, la película de poliéster es traslúcida u ópticamente clara. Como se define en el presente documento, una película ópticamente clara tienen un % de luz visible dispersada (turbidez) de no más del 30 %, preferentemente no más del 15 %, preferentemente no más del 10 %, preferentemente no más del 6 %, más preferentemente no más del 3,5 % y particularmente no más del 1,5 %, y/o una transmisión luminosa total (TLT) para luz en la región visible (400 nm a 700 nm) de al menos el 80 %, preferentemente al menos el 85 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 90 %, y preferentemente una película ópticamente clara presenta ambos de estos criterios de turbidez y TLT. Una película traslúcida puede tener una TLT de al menos el 50 %, preferentemente al menos el 64 %, y preferentemente al menos el 70 %. En esta realización, cualquier carga en la película es principalmente con el fin de mejorar la manipulación de la película y normalmente está presente en solo pequeñas cantidades, generalmente no superando aproximadamente el 0,5 % y preferentemente inferior a 60 65

aproximadamente el 0,3 % en peso del poliéster, y normalmente está seleccionado de sílice y talco, preferentemente sílice. También puede ser de utilidad en esta realización el dióxido de titanio, por ejemplo, con el fin de modular la translucidez de la película, según se requiera, y también está normalmente presente en solo pequeñas cantidades, generalmente que no superan aproximadamente el 1,0 %, más normalmente no superiores a aproximadamente el 0,5 % y preferentemente no superiores a aproximadamente el 0,3 % en peso del poliéster. En esta realización, la capacidad de devanado de la película (es decir, la ausencia de bloqueo o adherencia cuando la película se enrolla en un rollo) mejora, sin una reducción inaceptable en la turbidez u otras propiedades ópticas.

La viscosidad intrínseca de la película de poliéster es preferentemente al menos 0,65, preferentemente al menos 0,7, y en una realización en el intervalo de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,75. El uso de películas de poliéster con una viscosidad intrínseca relativamente alta proporciona estabilidad a la hidrólisis mejorada.

En una realización, el poliéster de la película de poliéster presenta un pico endotérmico a alta temperatura a una temperatura de (A) °C y un pico endotérmico a baja temperatura a una temperatura de (B) °C, siendo ambos picos medidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la que el valor (A-B) está en el intervalo de 15 °C a 50 °C, preferentemente en el intervalo de 15 °C a 45 °C, más preferentemente en el intervalo de 15 °C a 40 °C, y en una realización en el intervalo de 20 °C a 40 °C, y esta característica puede lograrse como se desvela en el presente documento por control de la temperatura de fijación térmica para el poliéster particular que se usa. La ventaja de presentar valores (A-B) dentro de los intervalos desvelados en el presente documento es que se obtiene una sorprendente mejora en la estabilidad hidrolítica.

La película de poliéster presenta preferentemente un bajo encogimiento, preferentemente inferior al 3 % a 150 °C durante 30 minutos, preferentemente inferior al 2 %, preferentemente inferior al 1,5 %, y preferentemente inferior al 1,0 %, particularmente en la máquina (dimensión longitudinal) de la película, particularmente una película biaxialmente orientada, y preferentemente tales valores de encogimiento bajo se presentan en ambas dimensiones de la película (es decir, las dimensiones longitudinal y transversa).

Además de resistencia a la hidrólisis mejorada, las películas de poliéster de la presente invención presentan una mejora sorprendente en la uniformidad y calidad de la película, con respecto a las películas del estado de la técnica, particularmente aquellas que contienen estabilizadores de la hidrólisis que comprenden glicéridos de ácido graso epoxidados. En particular, las películas de la presente invención presentan menos defectos de perfil y/o líneas por la hilera; uniformidad mejorada en el espesor y transmisión de la luz a través de la banda de película; y procesabilidad mejorada, sin defectos o rotura en la banda de película.

En una realización, la película descrita anteriormente en este documento puede tener una o más capas adicionales dispuestas sobre una o ambas superficies de la misma, para formar una estructura de material compuesto, por ejemplo, para proporcionar resistencia mecánica adicional o aislamiento eléctrico. La formación de una estructura de material compuesto tal puede efectuarse por co-extrusión, tanto por co-extrusión simultánea de las capas formadoras de película respectivas mediante orificios independientes de una hilera multi-orificio, y a partir de aquí uniendo las capas todavía fundidas como, preferentemente, por co-extrusión en un solo canal en el que las corrientes fundidas de los polímeros respectivos se unen primero dentro de un canal que conduce a un colector de la hilera, y a partir de aquí se extruyen juntos del orificio de la hilera en condiciones de flujo laminar sin entremezclarse para así producir una película multi-capa, que puede estar orientada y fijarse térmicamente como se ha descrito antes en este documento. Otros métodos de formación de una película multi-capa incluyen la laminación de dos o más capas pre-formadas, y el recubrimiento de una capa formadora de película sobre una o ambas superficies de una capa de base. El recubrimiento puede efectuarse usando cualquier técnica de recubrimiento adecuada, que incluye recubrimiento por rodillo grabado, recubrimiento por rodillo invertido, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por perlas, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por fusión o recubrimiento por pulverización electroestática. Cualquier etapa de recubrimiento evita preferentemente el uso de disolvente orgánico, y preferentemente se realiza "en línea", es decir, en la que la etapa de recubrimiento tiene lugar durante la fabricación de película y antes, durante o entre cualquier operación de estiramiento empleada.

Cualquier capa adicional está seleccionada preferentemente de los poliésteres derivados de los ácidos dicarboxílicos y dioles descritos anteriormente en este documento, y preferentemente de PET o poliésteres basados en PET. Cualquier capa adicional puede comprender cualquiera de los aditivos mencionados anteriormente, particularmente uno o más aditivos independientemente seleccionados de estabilizador(es) de la hidrólisis, absorbente(s) de UV, antioxidante(s) y carga(s) inorgánica(s) en partículas, en la que el (los) aditivo(s) en cualquier capa adicional puede(n) ser los mismos o diferentes a cualquier aditivo tal en la película de la presente invención descrita anteriormente en este documento, y en la que dicho(s) aditivo(s) y particularmente el (los) estabilizador(es) de la hidrólisis puede(n) ser los mismos o diferentes a aquellos descritos anteriormente en este documento. La capa adicional tiene un espesor preferentemente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 µm, más preferentemente no superior a aproximadamente 250 µm, y normalmente entre aproximadamente 100 µm y 250 µm, preferentemente entre aproximadamente 100 µm y 150 µm.

En una realización de la presente invención, la película descrita anteriormente en este documento ha dispuesto sobre una primera superficie de la misma una capa polimérica adicional, preferentemente sin ninguna capa adicional

sobre la segunda superficie de dicha película. En esta realización, la película de la presente invención es preferentemente una película opaca o blanca, y la capa polimérica adicional es preferentemente transparente, con una turbidez de no más de aproximadamente el 30 %, normalmente no superior a aproximadamente el 20 %, y en una realización no superior a aproximadamente el 15 %. La película según esta realización de la presente invención es de uso particular como plano trasero en una celda PV.

La película de la presente invención está prevista y adaptada para su uso en cualquier entorno en el que la estabilidad hidrolítica sea crítica, por ejemplo, bajo condiciones húmedas y temperaturas elevadas, y en aplicaciones exteriores, y de particular interés aquí son celdas fotovoltaicas (PV). Una celda PV es un ensamblaje multi-capas que normalmente comprende un plano delantero, capas de electrodos, una capa activa fotovoltaica y un plano trasero. Las celdas PV sensibilizadas a colorante son de particular interés, en las que la capa absorbente de luz activa comprende un colorante que se excita absorbiendo luz incidente. La película de la presente invención es de uso particular como, o como una capa presente en, el plano delantero o el plano trasero de la celda PV, particularmente el plano trasero.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una celda fotovoltaica que comprende plano delantero, capas de electrodos, una capa activa fotovoltaica y un plano trasero, en la que el plano delantero y/o el plano trasero comprenden una película de la presente invención, y particularmente en la que al menos el plano trasero comprende una película de la presente invención.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una celda fotovoltaica que comprende plano delantero (que puede ser un plano delantero polimérico flexible o un plano delantero de vidrio), capas de electrodos, una capa activa fotovoltaica y un plano trasero, normalmente en la que las capas de electrodos y la capa activa fotovoltaica están encapsuladas en un encapsulante adecuado (tal como una matriz de resina de etileno-acetato de vinilo (EVA)) como se conoce en la técnica, y en la que el plano trasero comprende una película de la presente invención, preferentemente en la que dicha película es una película opaca o blanca, y preferentemente en la que dicha película ha dispuesto sobre una primera superficie de la misma una capa polimérica adicional, preferentemente sin ninguna capa adicional sobre la segunda superficie de dicha película, en la que la capa polimérica adicional es preferentemente transparente que tiene una turbidez de no más de aproximadamente el 30 %, normalmente no superior a aproximadamente el 20 %, y en una realización no superior a aproximadamente el 15 %. En una celda PV tal, la película de la presente invención es la más externa en el ensamblaje multi-capas y normalmente expuesta a la atmósfera, y dicha capa polimérica adicional está laminada a la capa activa fotovoltaica, por ejemplo, usando un adhesivo adecuado tal como EVA.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la fabricación de una película de poliéster biaxialmente orientada que comprende poliéster (preferentemente poli(tereftalato de etileno)) como se define en el presente documento, en la que el proceso comprende:

- (i) extruir una capa de poliéster fundido (preferentemente poli(tereftalato de etileno)) y un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, preferentemente en el que la temperatura de extrusión está en el intervalo de aproximadamente 280 a aproximadamente 300 °C (más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 285 a aproximadamente 290 °C), en el que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en el que el estabilizador de la hidrólisis está presente en el extruido en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en el que el poliéster comprende además un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicas del grupo I y grupo II y/o en el que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicas del grupo I y grupo II;
- (ii) enfriar bruscamente el extruido;
- (iii) estirar el extruido bruscamente enfriado en dos direcciones mutuamente perpendiculares; y
- (iv) fijar térmicamente la película, preferentemente a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 225 °C.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de mejora de la resistencia a la hidrólisis de una película de poliéster biaxialmente orientada, comprendiendo dicho método la etapa de hacer reaccionar un poliéster (preferentemente poli(tereftalato de etileno)) con al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, en el que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en el que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en el que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicas del grupo I y grupo II. Dicho método comprende además la etapa de fabricar dicha película de poliéster biaxialmente orientada como se describe en el presente documento, en particular que comprende las etapas de etapas (i) a (iv) extruir, enfriar bruscamente, estirar y fijar térmicamente citadas anteriormente en este documento.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicos del grupo I y grupo II, particularmente en el que dicho uso es el uso de dicho catión metálico como catalizador, con el fin de mejorar la resistencia a la hidrólisis de una película de poliéster biaxialmente orientada (preferentemente poli(tereftalato de etileno)) que comprende al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, en el que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en el que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en el que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de cationes metálicos del grupo I o grupo II.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicos del grupo I y grupo II, particularmente en el que dicho uso es el uso de dicho catión metálico como catalizador, en combinación con el uso de un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, con el fin de mejorar la resistencia a la hidrólisis de una película de poliéster biaxialmente orientada (preferentemente poli(tereftalato de etileno)), en el que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en el que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en el que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de cationes metálicos del grupo I o grupo II.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una película o estructura de material compuesto como se define en el presente documento como plano trasero en una celda fotovoltaica.

Medición de propiedades

Se usaron los siguientes análisis para caracterizar las películas descritas en el presente documento:

(i) Se evaluó la claridad midiendo la transmisión de luminancia total (TLT) y turbidez (% de luz visible transmitida dispersada) a través del espesor total de la película usando un nefelómetro esférico M57D (Diffusion Systems) según el método de prueba estándar ASTM D1003.

(ii) Se midió la densidad óptica de transmisión (TOD) usando un densitómetro Macbeth TR 927 (obtenido de Dent and Woods Ltd, Basingstoke, RU) en modo de transmisión.

(iii) Se midió el índice blancura usando un sistema Colorgard 2000, Modelo/45 (fabricado por Pacific Scientific) y los principios de ASTM D 313.

(iv) Se midió la viscosidad intrínseca (en unidades de dl/g) por viscosimetría en disolución según ASTM D5225-98(2003) en un viscosímetro relativo Viscotek™ Y-501C (véase, por ejemplo, Hitchcock, Hammons & Yau en American Laboratory (agosto de 1994) "The dual-capillary method for modern-day viscometry") usando una disolución al 0,5 % en peso de poliéster en o-clorofenol a 25 °C y usando el método de un único punto de Billmeyer para calcular la viscosidad intrínseca:

$$\eta = 0,25 \eta_{\text{red}} + 0,75 (\ln \eta_{\text{rel}}) / c$$

en la que:

η = la viscosidad intrínseca (en dl/g),

η_{rel} = la viscosidad relativa,

c = la concentración (en g/dl), y

η_{red} = viscosidad reducida (en dl/g), que es equivalente a $(\eta_{\text{rel}}-1)/c$ (también expresada como η_{esp}/c en la que η_{esp} es la viscosidad específica).

(v) La resistencia a la hidrólisis de la película se evaluó por envejecimiento acelerado en una prueba en autoclave. Se cortan muestras de la película en tiras de 10 mm de ancho y se disponen en un autoclave que opera a 121 °C y 1,2 bar de presión. Entonces se midieron las propiedades referentes al envejecimiento del polímero a diversos intervalos de tiempo. En particular, se midió la resistencia a la tracción (fragilidad) del poliéster como el alargamiento a la rotura (ETB) del polímero. Un valor de ETB de más del 100 % normalmente se presenta por una película que no ha sido envejecida. En general, una película sigue siendo útil en su uso final hasta el momento en el que su ETB se reduce a menos del 10 %. Las películas preferidas de la presente invención presentan un ETB de al menos el 10 %, después de al menos 56 horas, preferentemente al menos 60 horas, preferentemente al menos 64 horas, preferentemente al menos 68 horas, preferentemente al menos 72 horas, preferentemente al menos 76 horas, preferentemente al menos 84 horas, preferentemente al menos 88 horas y más preferentemente al menos 92 horas a 121 °C y 1,2 bar de presión en la prueba de envejecimiento acelerado descrita en el presente documento.

(vi) El alargamiento a la rotura se mide según el método de prueba ASTM D882. Usando un borde recto y una cuchilla de muestras calibrada (10 mm±0,5 mm) se cortan cinco tiras (100 mm de longitud) de la película a lo largo de la dirección de la máquina. Cada muestra se prueba usando una máquina de prueba

de materiales Instron modelo 3111, usando elementos de agarre de acción neumática con las caras de la mordaza de goma. La temperatura (23 °C) y la humedad relativa (50 %) están controladas. La velocidad de la cruceta (velocidad de separación) es 25 mm.min⁻¹. La velocidad de deformación es del 50 %. Se calcula dividiendo la velocidad de separación por la distancia inicial entre los elementos de agarre (longitud de muestra). El equipo registra el alargamiento en el punto de rotura de cada muestra. El alargamiento a la rotura (ϵ_B) (%) se define como:

$$\epsilon_B (\%) = (\text{extensión a la rotura} / L_0) \times 100$$

en la que L_0 es la longitud original de la muestra entre los elementos de agarre.

(vii) La película de poliéster se probó para la alterabilidad a la intemperie según ISO 4892-2.

(viii) El encogimiento térmico se evaluó para muestras de película de dimensiones 200 mm x 10 mm que se cortaron en direcciones específicas con respecto a las dirección de la máquina y transversa de la película y se marcaron para medición visual. La dimensión más larga de la muestra (es decir, la dimensión de 200 mm) se corresponde con la dirección de la película para la que se está probando el encogimiento, es decir, para la evaluación del encogimiento en la dirección de la máquina, la dimensión de 200 mm de la muestra de prueba se orienta a lo largo de la dirección de la máquina de la película. Después de calentar el espécimen a la temperatura predeterminada de 150 °C (colocando en un horno calentado a esa temperatura) y manteniendo durante un intervalo de 30 minutos, se enfrió a temperatura ambiente y sus dimensiones se volvieron a medir manualmente. El encogimiento térmico se calculó y se expresó como un porcentaje de la longitud original.

(ix) Se obtuvieron barridos del calorímetro diferencial de barrido (DSC) usando un instrumento Perkin Elmer DSC 7. Muestras de película de poliéster que pesaban 5 mg se encapsularon en un crisol de DSC de aluminio de Perkin Elmer estándar. La película y el crisol se prensaron en plano para garantizar que la película quedaba parcialmente constreñida con el fin de minimizar los efectos de relajación de la orientación durante el calentamiento. El espécimen se dispuso en el portamuestras del instrumento y se calentó a 80 °C por minuto de 30 a 300 °C para registrar la traza relevante. Se usó un gas de purga inerte seco (nitrógeno). El eje de la temperatura y del flujo de calor del instrumento de DSC se calibraron completamente para las condiciones experimentales, es decir, para la velocidad de calentamiento y el caudal de gas. Los valores para las temperaturas pico, es decir, el pico endotérmico a alta temperatura (A) y el pico endotérmico a baja temperatura (B), se tomaron como el máximo desplazamiento por encima de una referencia trazada desde la aparición de cada proceso de fusión endotérmica hasta el final de cada proceso de fusión endotérmica. Las mediciones de temperatura pico se derivaron usando procedimientos de análisis estándar dentro del software de Perkin Elmer. La precisión y exactitud de las mediciones fue ± 2 °C. Se muestra una representación de muestra en la Figura 1.

La invención se ilustra por referencia a la Figura 1, un barrido de DSC típico (flujo de calor frente a temperatura) obtenido para una película de poliéster según la invención. El pico marcado (A) en la Figura 1 es el pico endotérmico a alta temperatura que tiene un valor de 250 °C, y el pico marcado (B) es el pico endotérmico a baja temperatura que tiene un valor de 220 °C, y así el valor (A-B) es (250-220) = 30 °C.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos. Los ejemplos no pretenden limitar la invención como se ha descrito anteriormente. Puede hacerse modificación de detalle sin apartarse del alcance de la invención.

EJEMPLOS

Control 1; Ejemplos comparativos 1 y 2. Ejemplos 1 a 12

Se preparó una primera serie de películas de poliéster dosificando Cardura™ E10P (Hexion Specialty Chemicals, Ohio, EE.UU.; densidad 0,97 g/cm³) como estabilizador de la hidrólisis directamente en una corriente fundida de PET en una prensa extrusora de doble husillo de línea de película, es decir, una vez el poliéster estaba en el estado fundido, a caudales predeterminados (0, 800 o 960 ml/h), como se muestra en la Tabla 1 más adelante, con el fin de proveer la película final de estabilizador de la hidrólisis en cantidades variables. El caudal del PET fue 93,3 kg/h. El PET contuvo Dispex G40 (Ciba/BASF; sal de sodio de un copolímero acrílico; suministrado como una dispersión acuosa de sólidos al 40 %) en cantidades de 0, 250, 500 o 1000 ppm (en peso con respecto al peso final del polímero producido), que se añadió al inicio del proceso de polimerización, junto con el ácido tereftálico y etilenglicol. El polímero PET contuvo adicionalmente TiO₂ en una cantidad del 0,3 % en peso del poliéster, además de SiO₂ en una cantidad del 0,3 % en peso del poliéster. La pastilla de polímero PET tuvo una viscosidad intrínseca de 0,79.

La mezcla se extruyó fundida a 285 °C, se coló sobre un tambor giratorio enfriado y se estiró en la dirección de extrusión a aproximadamente 2,9 veces sus dimensiones originales a una temperatura de 86 °C. La película estirada enfriada se pasó entonces a un horno de rama tensora a una temperatura de 110 °C en el que la película se secó y se estiró en la dirección lateral a aproximadamente 3,4 veces sus dimensiones originales. La película biaxialmente estirada se fijó térmicamente a una temperatura de tanto 220 °C como 232 °C. El espesor final de la película resultante fue 50 μ m. La película fue traslúcida con una TLT del 76 %, y una turbidez del 66 %. La resistencia a la hidrólisis de la película se evaluó midiendo su alargamiento a la rotura antes y después del envejecimiento

acelerado, como se define en el presente documento. La cantidad de estabilizador de la hidrólisis en la película final puede medirse por RMN ¹H (D2-1,1,2,2-tetracloroetano como disolvente; instrumento GSX-Delta 400 a 80 °C).

5 Los resultados en la Tabla 1 demuestran que el estabilizador de la hidrólisis mejora la resistencia a la hidrólisis de la película de poliéster incluso en ausencia de los iones sodio proporcionados por el aditivo Dispex (como es evidente cuando los Ejemplos comparativos 1 y 2 se comparan con el Control 1), pero que se observa una mejora incluso mayor en la resistencia a la hidrólisis tras la adición de los iones sodio proporcionados por el aditivo Dispex (como es evidente, por ejemplo, cuando los Ejemplos 1 a 3 se comparan con el Ejemplo comparativo 1).

10 En todos los ejemplos según la invención descritos anteriormente, la uniformidad de películas y la calidad de películas fueron excelentes, con un nivel muy bajo de líneas por la hilera o defectos de perfil; no se detectó olor alrededor de la hilera de película; y todas las películas demostraron buena procesabilidad.

Ejemplos comparativos 3 y 4; Ejemplos 13 a 20

15 Se preparó una segunda serie de películas de poliéster usando el procedimiento descrito anteriormente, excepto que el polímero PET contuvo 500 ppm de Irganox[™] 1010 (Ciba-Geigy) añadido al inicio del proceso de polimerización, pero no contuvo TiO₂ o SiO₂, y las películas fueron ópticamente claras. El PET contuvo Dispex G40 en una cantidad de 500 ppm (en peso con respecto al peso final del polímero producido) añadido al inicio del proceso de
20 polimerización. La resistencia a la hidrólisis de la película se midió como antes, y los resultados se presentan en la Tabla 2. Los datos demuestran que el sorprendente efecto de la combinación de estabilizador de la hidrólisis y catión metálico también se presenta para películas de la presente invención que están libres de carga. Las películas de esta segunda serie generalmente presentan resistencia a la hidrólisis que es superior a la de las películas de la primera serie, y los inventores atribuyen esta diferencia a la ausencia de carga en la segunda serie, ya que las
25 partículas de carga pueden actuar de nucleante para la cristalización adicional que conduce a mayor fragilidad.

Ejemplo comparativo 5; Ejemplo 21

30 En estos ejemplos, los procesos de polimerización y de fabricación de películas se asociaron mediante un dispositivo de mezcla estática en una disposición acoplada cerrada como se ha descrito anteriormente en este documento. El polímero PET se preparó por trans-esterificación de tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol y se polimerizó a vacío según técnicas convencionales. El aditivo Dispex se inyectó a la corriente de monómero antes de la etapa de polimerización, y en una cantidad de 500 ppm. El aditivo Cardura se inyectó en la corriente de polímero después del reactor de polimerización, y en una cantidad para proporcionar el 0,5 % en peso en el polímero final. La película se
35 fabricó generalmente de otro modo según el procedimiento descrito anteriormente, excepto que la película final tuvo 125 µm de espesor y la temperatura del cristizador fue 228 °C. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

40

45

50

55

60

65

TABLA 1

	velocidad de flujo cardura (ml/hr)	aditivo dispex (ppm)	ETB (%) tras envejecimiento por horas											
			0	52	56	60	68	72	76	84	88	92	96	100
<i>(f)</i> temperatura calor conj. = 220°C														
Cont.1	0	0	188.36	13.1	3.43	2.46	2.1	1.45	0	0	0	0	0	0
C.Ex.1	800	0	172.6	106.01	90.16	37.94	4.36	2.37	0	0	0	0	0	0
Ex.1	800	250	180.26	176.69	156.91	154.51	126.36	105.97	8.55	3.05	2.13	1.2	0	0
Ex.2	800	500	163.68	175.32	185.77	175.08	172.36	163.53	159.38	127.09	104.4	11.78	6.37	4.63
Ex.3	800	1000	167.21	164.72	158.24	140.47	139.6	139.61	149.6	132.95	124.05	59.74	9.8	3.52
C.Ex.2	960	0	175.23	148.18	86.61	73.12	4.63	3.28	1.26	0	0	0	0	0
Ex.4	960	250	180.93	163.42	146.04	131.05	112.36	92.74	16.04	3.04	0	0	0	0
<i>(f)</i> temperatura calor conj. = 232°C														
Ex.5	0	250	182.21	18	3.09	3.07	1.65	1.73	1.2	0.16	1.18	0	0	0
Ex.6	0	500	192.81	39.62	4.23	3.31	1.5	1.5	1.1	0.33	1.14	0	0	0
Ex.7	0	1000	182.3	16.78	5.47	3.87	4.32	2.29	0.78	1.36	1.19	0	0	0
Ex.8	800	250	188.45	174.67	31.67	115.79	84.36	6.41	4.32	2.37	1.36	1.33	0	0
Ex.9	800	500	187.71	207.28	181.64	171.33	156.39	135.43	71.68	27.81	6.82	3.27	2.78	2.865
Ex.10	800	1000	199.78	179.3	171.04	162.67	121.3	91.42	126.47	97.58	9.2	3.74	2.36	2.21
Ex.11	960	250	185.29	172.67	156.01	134.51	106.96	80.97	8.34	1.39	0	0	0	0
Ex.12	960	500	189.94	170.96	165.35	161.44	142.36	132.53	108.59	30.36	11.89	3.54	3	2.88

TABLA 2

	Velocidad flujo cardura (ml/hr)	Aditivo dispex (ppm)	ETB (%) tras envejecimiento por horas											
			0	40	48	60	72	80	84	88	92	96	100	
<i>(f)</i> temperatura calor conj. = 220°C														
C.Ex.3	0	500	152.32	134.01	124.14	88.32	3.88	2.99	2.12	0	0	0	0	
Ex.13	360	500	144.01	160.19	163.37	132.31	116.66	61.83	17.3	5.28	3.26	2.62	0	
Ex.14	520	500	130.19	149.45	150.96	127.2	120.37	69.94	52.85	23.55	3.47	3.7	0	
Ex.15	640	500	153.26	168.87	140.76	137.7	136.43	121.33	86.64	64.68	32.7	9.86	3.71	
Ex.16	800	500	135.06	165.51	147.91	133.55	130.41	94.5	112.91	86.77	46.06	16.71	5.5	
<i>(ff)</i> temperatura calor conj. = 232°C														
C.Ex.4	0	500	165.32	154.65	107.48	45.23	2.2	1.75	1.49	0	0	0	0	
Ex.17	360	500	156	144.52	139.41	111.87	16.83	3.67	2.16	1.35	0	0	0	
Ex.18	520	500	164	146.32	138.09	98.2	32.18	3.25	3.37	1.24	0	0	0	
Ex.19	640	500	175.53	153.11	150.69	133.06	87.26	30.29	31.01	3.31	2.58	0.92	0	
Ex.20	800	500	158.48	164.23	161.21	161.64	102.05	13.53	8.11	2.47	3.36	0	0	

ES 2 570 170 T3

	Cantidad de cardura (%)	Aditivo dispex (ppm)	ETB (% de valor inicial) tras envejecimiento por horas								
			0	52	60	64	72	76	84	88	92
C.Ex.5	0	500	100	87	48	2.9	1.7	1.2	n/m	n/m	n/m
Ex.21	0.5	500	100	n/m	n/m	n/m	n/m	n/m	55	37	30
n/m = No medido											

5

10

15

20

25

30

35

40

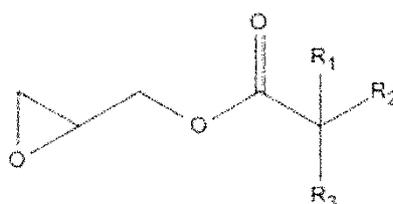
45

50

55

Reivindicaciones

1. Una película de poliéster biaxialmente orientada que comprende poliéster y al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado, en la que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en la que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicos del grupo I y grupo II.
2. Una película de poliéster biaxialmente orientada que comprende poliéster y al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado, en la que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en la que la película de poliéster comprende además un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicos del grupo I.
3. Una película de poliéster según la reivindicación 1 en la que los cationes metálicos están seleccionados del grupo que consiste en cationes metálicos del grupo I.
4. Una película de poliéster según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en la que los cationes metálicos son cationes sodio.
5. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que la cantidad del catión metálico presente en la película, y/o presente en la mezcla de reacción durante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster, es al menos 45 ppm, más preferentemente al menos 65 ppm en peso, y/o preferentemente no más de 500 ppm, preferentemente no más de 200 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster.
6. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que la viscosidad intrínseca del poliéster en la película de poliéster es al menos 0,65, preferentemente al menos 0,7, preferentemente al menos 0,75, preferentemente al menos 0,8, en la que la viscosidad intrínseca se mide por viscosimetría en disolución según ASTM D5225-98(2003) usando un disolución al 0,5 % en peso de poliéster en o-clorofenol a 25 °C.
7. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que el estabilizador de la hidrólisis está presente en una cantidad en el intervalo del 0,1 % al 2,0 %, con respecto al peso total de la capa.
8. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que el (los) estabilizador(es) de la hidrólisis en la película de poliéster consiste(n) esencialmente en al menos un éster glicidílico de un ácido monocarboxílico ramificado.
9. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que dicho ácido monocarboxílico ramificado tiene de 5 a 15 átomos de carbono, y/o en la que dicho ácido monocarboxílico ramificado está saturado, y/o dicho ácido monocarboxílico ramificado es un material sintético.
10. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis se fabrica mediante la reacción de epíclorhidrina con dicho ácido monocarboxílico ramificado.
11. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis tiene la fórmula (I):



(I)

en la que:

- 5 R^1 y R^2 están seleccionados independientemente de alquilo, y preferentemente al menos uno (y en una realización solo uno) de R^1 y R^2 están seleccionados de metilo;
 R^3 está seleccionado de hidrógeno y alquilo, y preferentemente de alquilo; y
 en la que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R^1 , R^2 y R^3 es de 3 a 48, preferentemente de 3 a 13,
 y preferentemente en la que R^1 está seleccionado de metilo, y R^2 y R^3 están seleccionados independientemente de alquilo, en la que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R^2 y R^3 es 7.
- 10 12. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis se hace reaccionar con el poliéster inyectando el aditivo en el polímero fundido antes de colarse el polímero en una película.
- 15 13. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que la película de poliéster comprende además un absorbente de UV, preferentemente un absorbente de UV orgánico, y está seleccionado preferentemente de benzofenonas, benzotriazoles, benzoxazinonas y triazinas, preferentemente de triazinas, y preferentemente en la que la cantidad de absorbente de UV está en el intervalo del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la capa.
- 20 14. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente que ha sido estabilizada por fijación térmica a una temperatura dentro del intervalo de 200 a 225 °C, y/o en la que el poliéster de la película de poliéster presenta un pico endotérmico a alta temperatura a una temperatura de (A) °C y un pico endotérmico a baja temperatura a una temperatura de (B) °C, siendo ambos picos medidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la que el valor de (A-B) está en el intervalo de 15 °C a 50 °C.
- 25 15. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente que presenta un alargamiento a la rotura, medido según ASTM D882 de al menos el 10 % después de al menos 56 horas, preferentemente al menos 60 horas, preferentemente al menos 64 horas, preferentemente al menos 68 horas, preferentemente al menos 84 horas y preferentemente al menos 92 horas cuando se envejece a 121 °C y 1,2 bar de presión.
- 30 16. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente que presenta una turbidez de no más del 30 % y/o una TLT de al menos 50 %, y/o en la que la película de poliéster está seleccionada del grupo que consiste en una película blanca, una película negra y una película opaca.
- 35 17. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente que comprende además un antioxidante.
- 40 18. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente que ha dispuesto sobre una primera superficie de la misma una capa polimérica adicional, en la que dicha capa polimérica adicional es una capa de poliéster que opcionalmente comprende uno o más aditivos independientemente seleccionados de estabilizador(es) de la hidrólisis, absorbente(s) de UV, antioxidante(s) y carga(s) inorgánica(s) en partículas, preferentemente en la que la segunda capa presenta una turbidez de no más de aproximadamente el 30 %, en la que el poliéster de la capa de poliéster es preferentemente poli(tereftalato de etileno) o poli(naftalato de etileno) y puede contener cantidades relativamente menores de uno o más residuos derivados de otros ácidos dicarboxílicos y/o dioles.
- 45 19. Una película de poliéster según cualquier reivindicación precedente, en la que el poliéster es poli(tereftalato de etileno).
- 50 20. Una película de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 que tiene una o más capa(s) adicional(es) dispuesta(s) sobre una o ambas superficies de la misma para formar una estructura de material compuesto.
- 55 21. Una película de poliéster según la reivindicación 20, en la que la una o más capa(s) adicional(es) está(n) seleccionada(s) de PET o poliésteres basados en PET, y comprende estabilizador(es) de la hidrólisis seleccionado(s) de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, en la que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en la que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la una o más capa(s) adicional(es) en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales del poliéster, y preferentemente en la que el estabilizador de la hidrólisis en la una o más capa(s) adicional(es) es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10.
- 60 22. Una película de poliéster según la reivindicación 18 o 20 o 21, en la que la película se forma por co-extrusión de las capas formadoras de película respectivas.
- 65 23. Uso de la película de poliéster como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 como capa en una celda fotovoltaica, comprendiendo dicha celda fotovoltaica normalmente un plano delantero, capa(s) de electrodos,

una capa activa fotovoltaica y un plano trasero, particularmente en el que dicho plano trasero comprende dicha película de poliéster.

5 24. Una celda fotovoltaica que comprende plano delantero, capa(s) de electrodos, una capa activa fotovoltaica y un plano trasero, en la que el plano delantero y/o el plano trasero comprende una película como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22

10 25. Una celda fotovoltaica según la reivindicación 24, en la que dichas capas de electrodos y capa activa fotovoltaica están encapsuladas en un encapsulante adecuado, y en la que el plano trasero comprende una película como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, y particularmente en la que dicha película es una película opaca o blanca en la que dicha película ha dispuesto sobre una primera superficie de la misma una capa polimérica adicional en la que dicha capa adicional presenta una turbidez de no más de aproximadamente el 30 % y en la que dicha película es la más externa en el ensamblaje multi-capa.

15 26. Un proceso para la fabricación de una película de poliéster biaxialmente orientada según la reivindicación 1, en el que el proceso comprende:

20 (i) extruir una capa de poliéster fundido y al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, en el que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en el que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en el extruido en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en la que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicas del grupo I y grupo II;

25 (ii) enfriar bruscamente el extruido;

(iii) estirar el extruido bruscamente enfriado en dos direcciones mutuamente perpendiculares; y

(iv) fijar térmicamente la película, preferentemente por fijación térmica a una temperatura dentro del intervalo de 200 a 225 °C,

30 opcionalmente en el que el proceso comprende la etapa adicional de fabricar dicho estabilizador de la hidrólisis mediante la reacción de epíclorhidrina con dicho ácido monocarboxílico ramificado, y preferentemente en el que el estabilizador de la hidrólisis se hace reaccionar con el poliéster inyectando el aditivo en el polímero fundido antes de extruir dicha capa.

35 27. Un proceso según la reivindicación 26, en el que dicha película de poliéster biaxialmente orientada es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 22.

40 28. Un proceso según 26 o 27, en el que la película tiene una o más capa(s) adicional(es) dispuesta(s) sobre una o ambas superficies de la misma para formar una estructura de material compuesto y en el que el proceso comprende co-extrusión de las capas formadoras de película respectivas.

45 29. Un método de mejora de la resistencia a la hidrólisis de una película de poliéster biaxialmente orientada, comprendiendo dicho método la etapa de hacer reaccionar dicho poliéster con al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, en el que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en el que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, en el que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicas del grupo I y grupo II, preferentemente en el que dicha película de poliéster biaxialmente orientada es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

50 30. El uso de un catión metálico seleccionado del grupo que consiste en cationes metálicas del grupo I y grupo II para mejorar la resistencia a la hidrólisis de una película de poliéster biaxialmente orientada que comprende al menos un estabilizador de la hidrólisis seleccionado de un éster glicídico de un ácido monocarboxílico ramificado, en el que el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en el que dicho estabilizador de la hidrólisis está presente en la película en forma de su producto de reacción con al menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster, y en el que dicho producto de reacción se obtiene mediante la reacción del estabilizador de la hidrólisis con los grupos terminales del poliéster en presencia de cationes metálicas del grupo I o del grupo II, preferentemente en el que dicha película de poliéster biaxialmente orientada es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

65

Fig.1.

