

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 999**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18	(2006.01)
C08L 67/02	(2006.01)
C08L 69/00	(2006.01)
C08L 75/08	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2013 PCT/EP2013/059701**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13171124**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2013 E 13721759 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2850126**

54 Título: **Película multicapa con propiedades de módulo mejoradas**

30 Prioridad:
14.05.2012 WO PCT/US2012/037745

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2019

73 Titular/es:
**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:
**PUDLEINER, HEINZ;
MEYER, KLAUS;
WINKLER, JÜRGEN;
BRÄUER, WOLFGANG;
NICKEL, JOERG;
PEHLERT, CRAIG;
LI, CHUNHUA y
CHEN, YAN**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 715 999 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película multicapa con propiedades de módulo mejoradas

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una película plástica multicapa, preferentemente co-extruida, con propiedades de módulo mejoradas, que es adecuada, en particular, para producir productos conformados tridimensionalmente, por ejemplo, a través de un proceso de termoconformado.

Antecedentes de la invención

10 Para varias aplicaciones, en particular aplicaciones médicas, es primordial que los artículos conformados tridimensionalmente obtenidos por conformando de una película plástica sean estables en su forma tridimensional en presencia de un entorno mojado o húmedo. Por otra parte, existe una gran demanda de películas plásticas, particularmente, con respecto al módulo de tracción, ya que los artículos formados tienen que ejercer suficiente tensión durante el período de su uso.

15 En el pasado, se han empleado películas de una sola capa, por ejemplo, que consiste en diversos materiales termoplásticos para aplicaciones en entornos mojados o húmedos, que, sin embargo, tienen la desventaja de que, pese a tener un alto módulo de tracción antes del inicio del uso, dicho módulo de tracción desciende considerablemente durante el período de su uso, de modo que, con frecuencia, no se logra el uso según lo previsto y es necesaria una reelaboración del artículo conformado tridimensionalmente. Dicha reelaboración es muy costosa.

20 Para evitar este inconveniente, existe la demanda de películas plásticas para la producción de productos conformados tridimensionalmente con los que se pueda disminuir el claro descenso del módulo de tracción durante el período de uso en entornos húmedos.

Sumario de la invención

El objeto que subyace a la presente invención, por consiguiente, ha consistido en proporcionar películas plásticas adecuadas para la producción de productos conformados tridimensionalmente, con lo que se puede disminuir el claro descenso del módulo de tracción durante el período de su uso.

25 Sorprendentemente, se ha encontrado que una película plástica multicapa, preferentemente de tres capas, que contiene una capa núcleo que comprende un policarbonato o copolicarbonato y/o un poliéster o copoliéster entre dos capas que comprenden un poliuretano termoplástico con propiedades especiales elimina los inconvenientes enumerados anteriormente.

Descripción detallada de la invención

30 El objeto de la presente invención es, por lo tanto, una película plástica multicapa, caracterizada porque

- tiene una capa núcleo A que contiene al menos un policarbonato o copolicarbonato y/o un poliéster o copoliéster que tiene una temperatura de transición vítrea T_g de 80 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 170 °C, más preferentemente de 80 °C a 150 °C y en la que la capa núcleo A contiene al menos un copoliéster que presenta restos de

35 (a) un componente ácido dicarboxílico que comprende:

- i) de 70 % en moles a 100 % en moles de ácido tereftálico,
- ii) de 0 % en moles a 30 % en moles de restos de ácido dicarboxílico aromático con hasta 20 átomos de carbono, y
- iii) de 0 % en moles a 10 % en moles de restos de ácido dicarboxílico alifático con hasta 16 átomos de carbono, y

40

b) un componente diol que comprende

- i) de 5 % en moles a 50 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y
- ii) de 50 % en moles a 95 % en moles de restos 1,4-ciclohexanodimetanol,

45 en el que la suma del % en moles de los restos i) – iii) del componente de ácido carboxílico es 100 en moles y la suma del % en moles de los restos i) y ii) del componente diol es 100 % en moles,

- y esta capa de núcleo está situada entre las dos capas exteriores B que contienen al menos un poliuretano termoplástico que presenta una dureza de Shore D 45 a Shore D 85.

50 Las temperaturas de transición vítrea T_g se determinan por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, siendo la definición de T_g la temperatura del punto medio (procedimiento de tangente).

Preferentemente, de acuerdo con la presente invención, la capa de núcleo A comprende al menos un poliéster o copoliéster, en la que la viscosidad inherente del poliéster o copoliéster es 0,50 dl/g a 1,20 dl/g y el poliéster o copoliéster presenta una temperatura de transición vítrea T_g de 80 °C a 150 °C.

5 La viscosidad inherente se determina en fenol 60/40 (peso/peso)/tetracloroetano a una concentración de 0,5 g/100 ml a 25 °C.

Preferentemente de acuerdo con la presente invención, las dos capas exteriores B comprenden al menos un poliuretano termoplástico que presenta una dureza de Shore D 45 a Shore D 85.

En una realización preferente de la presente invención, la película plástica multicapa

- 10 - tiene una capa núcleo A que contiene al menos un poliéster o copoliéster que tiene una viscosidad inherente de 0,50 dl/g a 1,20 dl/g y una temperatura de transición vítrea T_g de 80 °C a 150 °C
- y esta capa núcleo A está situada entre dos capas exteriores B que contienen al menos un poliuretano termoplástico que presenta una dureza de Shore D 45 a Shore D 85.

15 Como poliéster o copoliéster adecuado y preferente para la capa núcleo A se incluyen poli o policondensados de ácido tereftálico o naftalen dicarboxílico, como, por ejemplo y preferentemente poli- o copoli-(tereftalato de etileno) (PET o CoPET), PET modificado con glicol (PETG) o poli- o copoli- tereftalato de butileno o polibutileno (PBT o CoPBT), poli- o copoli- naftalato de etileno (PEN o CoPEN).

Entre los policarbonatos o policarbonatos adecuados y preferentes para la capa núcleo A se incluyen en particular policarbonatos o policarbonatos con pesos moleculares medios P_m de 500 a 100,000, preferentemente de 10,000 a 80,000, en particular preferentemente de 15.000 a 40,000,

20 Asimismo, las mezclas que contienen al menos uno de dichos policarbonatos o copolicarbonatos son adecuadas y preferentes para la capa núcleo A. Las mezclas de los policarbonatos o copolicarbonatos mencionados con al menos un poli- o copoli- condensato de ácido tereftálico, en particular al menos un poli- o copolicondensado de ácido tereftálico con pesos moleculares medios P_m de 10,000 a 200,000, preferentemente de 26.000 a 120,000, también son adecuados y preferentes. En realizaciones particularmente preferentes de la invención, la mezcla es una mezcla

25 de policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli-(tereftalato de butileno). Dicha mezcla de policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli-(tereftalato de butileno) puede ser preferentemente aquella que tenga de 1 a 90 % en peso de policarbonato o copolicarbonato y de 99 a 10 % en peso de poli- o copoli-(tereftalato de butileno), preferentemente de 1 a 90 % en peso de policarbonato y de 99 a 10 % en peso de poli-(tereftalato de butileno), siendo la suma de los contenidos 100 % en peso. Dicha mezcla de policarbonato o copolicarbonato con poli- o

30 copoli-(tereftalato de butileno) puede ser particularmente preferentemente aquella que tiene de 20 a 85 % en peso de policarbonato o copolicarbonato y de 80 a 15 % en peso de poli o copoli-(tereftalato de butileno), preferentemente de 20 a 85 % en peso de policarbonato y de 80 a 15 % en peso de poli (tereftalato de butileno), siendo la suma de los contenidos 100 % en peso. Dicha mezcla de policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli-(tereftalato de polibutileno) puede ser muy particularmente preferiblemente aquella que tiene de 35 a 80 % en peso de

35 policarbonato o copolicarbonato y de 65 a 20 % en peso de poli o copoli (tereftalato de butileno), preferentemente de 35 a 80 % en peso de policarbonato y de 65 a 20 % en peso de poli-(tereftalato de butileno), siendo la suma de los contenidos 100 % en peso.

En realizaciones preferentes, los policarbonatos o copolicarbonatos particularmente adecuados son policarbonatos o policarbonatos aromáticos.

40 Los policarbonatos o copolicarbonatos pueden ser lineales o ramificados de una manera conocida.

La preparación de estos policarbonatos se puede llevar a cabo de manera conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, opcionalmente, terminadores de cadena y, opcionalmente, agentes de ramificación. Los detalles de la preparación de policarbonatos se han establecido en muchas memorias descriptivas de patentes a lo largo de aproximadamente 40 años. Se puede hacer referencia en este punto como mero ejemplo a Schnell, "Chemistry and

45 Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, Nueva York, London, Sydney 1964, para D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" en Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718 y finalmente para Dres. U. Grigo, K. Kirchner and P. R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena 1992, páginas 117-299.

50 Los difenoles adecuados pueden ser, por ejemplo, compuestos de dihidroxiarilo de fórmula general (III)



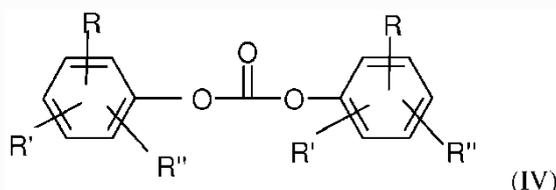
en la que Z es un radical aromático que tiene de 6 a 34 átomos de C, que puede contener uno o más núcleos aromáticos sustituidos opcionalmente y radicales alifáticos o cicloalifáticos o alquilarilos o heteroátomos como miembros de puente.

5 Como compuestos dihidroxiarílicos particularmente preferentes se incluyen resorcinol, 4,4'-dihidroxi-difenilo, bis-(4-hidroxifenil) difenil-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil) -1-fenil-etano, bis-(4-hidroxifenilo)-1-(1-naftil)-etano, bis-(4-hidroxifenil) -1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil) -propano, 2,2-bis (3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil) -ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropil-benceno y 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropil-benceno.

Son muy particularmente preferentes como compuestos dihidroxiarílicos 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil) -propano y bis-(4-hidroxifenil) -3, 3,5-trimetil 1-ciclo-hexano.

Se puede preparar un copolicarbonato muy particularmente preferente usando 1,1-bis-(4-hidroxifenil) -3,3,5-trimetil-ciclohexano y 2,2-bis-(4-hidroxifenil) -propano.

10 Derivados de ácido carbónico adecuados pueden ser, por ejemplo, fosgeno o carbonatos de diaril de fórmula general (IV)



en la que

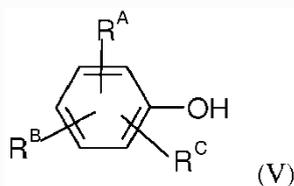
15 R, R' y R'' independientemente entre sí son idénticos o diferentes y representan hidrógeno, alquilo de C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquilarilo de C₇-C₃₄ o arilo de C₆-C₃₄ y R también puede indicar -COO-R'', en el que R'' representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquilarilo de C₇-C₃₄ o arilo de C₆-C₃₄.

20 Como compuestos de diarilo particularmente preferentes se incluyen carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-il), carbonato de 4-(1-Metil-1-feniletíl)-fenil fenilo, carbonato di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo] y carbonato di-(salicilato de metilo).

El carbonato de difenilo es muy particularmente preferente.

Se puede utilizar un carbonato de diarilo o carbonatos de diarilo diferentes.

25 Se pueden emplear adicionalmente uno o más compuestos de monohidroxiarilo que no se han utilizado para la preparación del diarilcarbonato (s) utilizado, por ejemplo, como terminadores de cadena para controlar o variar los grupos terminales. Estos pueden ser los de la fórmula general (V)



en la que

30 R^A representa un alquilo de C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquil arilo de C₇-C₃₄, arilo de C₆-C₃₄ o -COO-R^D, en el que R^D representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquil arilo de C₇-C₃₄ o arilo de C₆-C₃₄, y R^B, R^C independientemente uno de otro son idénticos o diferentes y representan hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄ lineal o C₇-C₃₄ o arilo de C₆-C₃₄.

Son preferentes 4-terc-butilfenol, 4-iso-octilfenol y 3-pentadecilfenol.

Los agentes de ramificación adecuados pueden ser compuestos con tres y más grupos funcionales, preferentemente aquellos con tres o más grupos hidroxilo.

35 Los agentes de ramificación preferentes son 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil) -2-oxo-2,3-dihidroindol y 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano.

40 Para la capa núcleo A, son adecuados en las realizaciones preferentes de la invención los poli- o copoli- (tereftalatos de alquileno) o los poli- o copoli- (naftalatos de alquileno) como poli- o copolicondensados de ácido tereftálico o naftalen dicarboxílico. Los poli-o copoli-(tereftalatos de alquileno) o los poli- o copoli (naftalatos de alquileno) son por ejemplo productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados reactivos de los mismos (por ejemplo, ésteres o anhídridos de dimetilo) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos

productos de reacción.

Tal como se utiliza en el presente documento, se pretende que el término "ácido tereftálico" incluya el propio ácido tereftálico y sus restos, así como cualquier derivado del ácido tereftálico, incluyendo sus haluros de ácido, ésteres, semi-ésteres, sales, semi-sales, anhídridos, anhídridos mixtos, o mezclas de los mismos o restos de los mismos asociados útiles en un proceso de reacción con un diol para preparar un poliéster. En una realización, los ésteres se seleccionan entre al menos uno de los siguientes: ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos y fenílicos. En una realización, el ácido tereftálico puede utilizarse como material de partida. En otra realización, se puede utilizar tereftalato de dimetilo como material de partida. En otra realización, se pueden utilizar mezclas de ácido tereftálico y tereftalato de dimetilo como material de partida y/o como material intermedio.

Tal como se emplea en el presente documento, se pretende que el término "ácido naftalen dicarboxílico" incluya el propio ácido naftalen dicarboxílico y sus restos, así como cualquier derivado del ácido naftalen dicarboxílico, incluyendo sus haluros de ácido, ésteres, semi ésteres, sales, semi-sales anhídridos, anhídridos mixtos o mezclas de los mismos o restos de los mismos asociados, útiles en un proceso de reacción con un diol para preparar poliéster. En una realización, los ésteres se seleccionan entre al menos uno de los siguientes: ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos y fenílicos. En una realización, se puede utilizar ácido naftalen dicarboxílico como material de partida. En otra realización, se puede utilizar como material de partida el éster dimetílico del ácido naftalen dicarboxílico. En otra realización, se pueden utilizar mezclas de ácido tereftálico y éster dimetílico de ácido naftalen dicarboxílico como material de partida y/o como material intermedio.

Además del ácido tereftálico o naftalen dicarboxílico, el componente de ácido dicarboxílico del poli o copoliéster útil en la invención puede comprender opcionalmente hasta 30 % en moles, preferentemente hasta 20 % en moles, más preferentemente hasta 10 % en moles, lo más preferentemente hasta 5 % en moles de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos modificadores. En una realización preferente, el componente de ácido dicarboxílico del poli o copoliéster útil en la invención comprende hasta 1 % en moles de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos modificadores. Aún en otra realización preferente, el componente de ácido dicarboxílico del poli o copoliéster útil en la invención comprende 0 % en moles de ácidos dicarboxílicos aromáticos modificadores. Por tanto, si está presente, se contempla que la cantidad de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos modificadores puede oscilar desde cualquiera de estos criterios de valoración que se han indicado, que incluyen, por ejemplo, de 0,01 a 30 % en moles, preferentemente de 0,01 a 20 % en moles, más preferentemente de 0,01 a 10 moles %, más preferentemente de 0,01 a 5 % en moles y en una realización preferente de 0,01 a 1 mol. En una realización, la modificación de los ácidos dicarboxílicos aromáticos que se pueden utilizar en la presente invención incluye, pero sin limitarse a ellos, los que tienen hasta 20 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, y que pueden ser lineales, para-orientados o simétricos. Los ejemplos de modificación de los ácidos dicarboxílicos aromáticos que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, pero sin limitarse a ellos, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, ácido 1,4-, 1,5-, 2,6-, 2,7-naftalendicarboxílico (en el caso de poli- o copoli- (tereftalatos de alquileno), ácido tereftálico (en el caso de poli- o copoli- (naftalatos de alquileno) y ácido trans-4,4'-estilbencenodiscarboxílico y ésteres de los mismos.

El componente de ácido carboxílico de los copoliésteres útiles en la invención puede modificarse opcionalmente además con hasta 10 % en moles, como, por ejemplo, hasta 5 % en moles o, preferentemente, hasta 1 % en moles de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos que contienen de 2 a 16 átomos de carbono, como, por ejemplo, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, ciclohexano diacético y dodecanodioico dicarboxílico. Otra realización más contiene 0 % en moles de ácidos dicarboxílicos alifáticos modificadores. Por lo tanto, si está presente, se contempla que la cantidad de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos modificadores puede oscilar entre cualquiera de estos criterios de valoración mencionados, que incluyen, por ejemplo, de 0,01 a 10 % en moles y preferentemente de 0,1 a 10 % en moles.

Los Poli- o copoli- (tereftalatos de alquileno) preferentes o poli- o copoli- (naftalatos de alquileno) contienen al menos 70 % en moles, preferentemente al menos 80 % en moles de restos de etilenglicol, butanodiol-1,4, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y/o de 1,4-ciclohexanodimetanol, en relación con el componente diol.

Los poli- o copoli- (tereftalatos de alquileno) o poli- o copoli- (naftalatos de alquileno) pueden contener, además de los restos de etilen glicol, butanodiol-1,4, 2,2,4,4-tetrametil-1, 3-ciclobutanodiol y/o 1,4-ciclohexanodimetanol, hasta 30 % en moles, preferentemente hasta 20 % en moles de otros dioles alifáticos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono o dioles cicloalifáticos que tienen de 6 a 21 átomos de carbono, por ejemplo, radicales de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentil glicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexano dimetanol-1,4,3-metilpentanediol-2,4, 2-metilpentanediol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y 2-etilhexanodiol-1,6, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di -([beta] -hidroxietoxi) -benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil) propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclo butano, 2,2-bis-(3- [beta] -hidroxietoxifenil) propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil) propano (véase los documentos DE-OS 24 07 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Los poli o copoliésteres de la invención pueden comprender de 0 a 10 % en moles, por ejemplo, de 0,01 a 5 % en moles sobre la base de los porcentajes en moles totales de los restos de diol o diácido, respectivamente, de uno o más restos de un monómero de ramificación, también denominado en el presente documento agente de ramificación, que tiene 3 o más sustituyentes carboxilo, sustituyentes hidroxilo o una combinación de los mismos. En

ciertas realizaciones, el monómero o agente de ramificación se puede añadir antes y/o durante y/o después de la polimerización del poli o copoliéster. El (los) poli (o copoliéster(es)) útil(es) en la invención puede(n) ser por tanto lineal(es) o ramificado(s). En realizaciones preferentes, el (los) poli (o copoliéster(es)) útil(es) en la invención son lineales y, por lo tanto, no contienen dicho agente de ramificación.

- 5 Entre los ejemplos de monómeros ramificados, si están presentes, se incluyen, pero sin limitarse a ellos, ácidos multifuncionales o alcoholes multifuncionales como ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido 3-hidroxi glutárico y similares. En una realización, los restos de monómeros ramificados pueden comprender de 0,1 a 0,7 por ciento en moles de uno o más restos seleccionados de al menos uno de los siguientes: anhídrido trimelítico, dianhídrido piromelítico, glicerol, sorbitol, 1,2,6-hexanetriol, pentaeritritol, trimetiloletano y/o ácido trimesico. El monómero de ramificación se puede agregar a la mezcla de reacción del copoliéster o se puede mezclar con el copoliéster en forma de un concentrado tal como se describe por ejemplo en las patentes estadounidenses No. 5.654.347 y 5.696.176.

- 15 Los poli- o copoli- (tereftalatos de alquileno) o poli- o copoli- (naftalatos de alquileno) preferentes contienen al menos 70 % en moles, preferentemente 80 % en moles de restos de ácido tereftálico o ácido naftalen dicarboxílico, en relación con el componente de ácido dicarboxílico y al menos el 70 % en moles, preferentemente, al menos 80 % en moles de restos de etilenglicol, butanodiol-1,4, 2,2,4,4-tetrametil-1, 3-ciclobutanodiol y/o 1,4-ciclohexanodimetanol, en relación con el componente diol.

- 20 En una realización particularmente preferente, la capa núcleo A comprende al menos un copoliéster producido únicamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres dialquílicos) y etilen glicol y/o butanodiol-1,4.

- 25 En otra realización particularmente preferente, la capa de núcleo A comprende al menos una mezcla de policarbonato o copolicarbonato con poli- o copoli- (tereftalato de butileno) con 1 a 90 % en peso de policarbonato o copolicarbonato y 99 a 10 % en peso de poli- o copoli- (tereftalato de polibutileno), preferentemente con 35 a 80 % en peso de policarbonato y 65 a 20 % en peso de poli(tereftalato de butileno), los contenidos suman hasta 100 % en peso.

En otra realización particularmente preferente de la presente invención, la capa núcleo A comprende al menos un copoliéster que presenta restos de

(a) un componente de ácido dicarboxílico que comprende

- 30 i) de 70 % en moles a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico,
 ii) de 0 % en moles a 30 % en moles de restos de ácido dicarboxílico aromático con hasta 20 átomos de carbono, y
 iii) de 0 % en moles a 10 % en moles de restos de ácido dicarboxílico alifático con hasta 16 átomos de carbono, y

(b) un componente diol que comprende

- 35 i) de 5 % en moles a 50 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1, 3-ciclobutanodiol, y
 ii) de 50 % en moles a 95 % en moles de restos de 1,4-ciclohexanodimetanol,

en el que la suma del % en moles de los restos i) - iii) del componente de ácido dicarboxílico es 100 % en moles y la suma del % en moles de los restos i) y ii) del componente diol es 100 % en moles.

- 40 Las dos capas exteriores B comprenden al menos un poliuretano termoplástico que presenta una dureza de entre Shore D 45 y Shore D 85.

En particular, preferentemente, se puede obtener al menos un poliuretano termoplástico a partir de

- 45 a) uno o más poliéter dioles lineales con pesos moleculares medios de 500 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente 500 g/mol a 6000 g/mol, y, como promedio, en cada caso al menos 1,8 y como máximo 3,0, preferentemente 1,8 a 2,2, átomos de hidrógeno activos de Tserevitinov
 b) uno o más diisocianatos orgánicos,
 c) uno o más expansores de cadena de diol con pesos moleculares de 60 g/mol a 500 g/mol y con, como promedio, 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno activos de Tserevitinov
 en la presencia de
 d) opcionalmente, uno o más catalizadores.

con la adición de

e) opcionalmente, sustancias auxiliares y aditivos,

en el que la relación en moles entre los grupos NCO en b) y los grupos en a) y c) que son reactivos con el isocianato es 0,85: 1 a 1,2: 1, preferentemente 0,9: 1 a 1,1: 1.

5 En una realización particularmente preferente de la presente solicitud, la película plástica multicapa se caracteriza porque

- tiene una capa núcleo A que contiene al menos un copoliéster que presenta restos de

(a) un componente de ácido dicarboxílico que comprende

i) de 70 % en moles a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico,

10 ii) de 0 % en moles a 30 % en moles de restos de ácido dicarboxílico aromático con hasta 20 átomos de carbono, y

iii) de 0 % en moles a 10 % en moles de restos de ácido dicarboxílico alifático con hasta 16 átomos de carbono, y

(b) un componente diol que comprende

15 i) de 5 % en moles a 50 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, y

ii) de 50 % en moles a 95 % en moles de restos de 4-ciclohexanodimetanol,

en el que la suma del % en moles de los restos i) - iii) del componente de ácido dicarboxílico es 100 % en moles y la suma del % en moles de los restos i) y ii) del componente diol es 100 % en moles

20 y en el que la viscosidad inherente del copoliéster es entre 0,50 dl/g y 1,20 dl/g y el copoliéster presenta una temperatura de transición vítrea T_g de 80 °C a 150 °C,

- y esta capa núcleo está situada entre dos capas exteriores B que contienen al menos un poliuretano termoplástico, el poliuretano termoplástico presenta una dureza de Shore D 45 a Shore D 85 y se puede obtener a partir de

25 a) uno o más poliéter dioles lineales con pesos moleculares medios de 500 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente 500 g/mol a 6000 g/mol, y, como promedio, en cada caso al menos 1,8 y como máximo 3,0, preferentemente 1,8 a 2,2, átomos de hidrógeno activos de Tserevitinov

b) uno o más diisocianatos orgánicos,

c) uno o más expansores de cadena de diol con pesos moleculares de 60 g/mol a 500 g/mol y, como promedio, de 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno activos Tserevitinov

30 en la presencia de

d) opcionalmente, uno o más catalizadores.

con la adición de

e) opcionalmente, sustancias auxiliares y aditivos,

35 en el que la relación en moles entre los grupos NCO en b) y los grupos en a) y c) que son reactivos con el isocianato es 0,85: 1 a 1,2: 1, preferentemente 0,9: 1 a 1,1: 1.

La película de acuerdo con la invención presenta, sorprendentemente, un descenso claramente menor del módulo de tracción en condiciones mojadas o de humedad. Además, los artículos conformados tridimensionales fabricados de una película de este tipo de acuerdo con la invención son estables en su forma tridimensional en dichas condiciones.

40 Los poliuretanos termoplásticos (TPU) se construyen principalmente a partir de polioles lineales (macrodioles) como poliéster dioles, poliéter dioles o policarbonato dioles, diisocianatos orgánicos y alcoholes de cadena corta, sobre todo difuncionales (expansores de cadena). Se pueden producir de forma continua o discontinua. Los procesos de producción más conocidos son el proceso de correa (documento GB-A 1.057.018) y el proceso de extrusión (documento DE-A 1 964 834).

45 Los poliuretanos termoplásticos empleados preferentemente de acuerdo con la invención son productos de reacción formados a partir de los mencionados anteriormente.

- a) poliéter dioles
- b) diisocianatos orgánicos
- c) expansores de cadena.

5 Como diisocianatos b), se pueden utilizar diisocianatos aromáticos, alifáticos, aralifáticos, heterocíclicos y cicloalifáticos o mezclas de estos diisocianatos (véase Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Volumen E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York 1987, págs. 1587-1593 o "Justus Liebigs Annalen der Chemie", 562, páginas 75 a 136).

10 De forma detallada, se pueden mencionar los siguientes ejemplos: diisocianatos alifáticos, como diisocianato de hexametileno, diisocianatos cicloalifáticos, como diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano y diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexano y también las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de 2,4'-dicrolohexilmetano y diisocianato de 2,2'-dicrolohexilmetano y también las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianatos aromáticos como diisocianato de 2,4-tolueno, mezclas que consisten en diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianatos de 4,4'-difenilmetano líquidos modificados con uretano y diisocianatos de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-diisocianatodifeniletano-(1,2) 1,5-naftileno. Se usa preferentemente diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, dicrolohexilmetano-4,4'-diisocianato, mezclas de isómeros de difenilmetano-diisocianato con un contenido de diisocianato de 4,4'-difenilmetano de más del 96 % en peso y, en particular, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de 1,5-naftileno. Los diisocianatos indicados pueden encontrar una aplicación por separado o mezclados unos con otros. También se pueden utilizar junto con hasta el 15 % en peso (calculado con respecto a la cantidad total de diisocianato) de un poliisocianato, por ejemplo, poliisocianatos de trifenilmetano-4,4',4"-tiisocianato o polifenil-polimetileno.

25 En el caso del (los) diisocianato (s) orgánico (s), se trata preferentemente de uno o más isocianato (s) seleccionados del grupo que contiene diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano y diisocianato de 1,6-hexametileno.

Los poliéter dioles de Tserevitinov activos a) son aquellos con, como promedio, al menos 1,8 como máximo 3,0, preferentemente de 1,8 a 2,2, átomos de hidrógeno activos de Tserevitinov.

30 Designados como átomos de hidrógeno activos de Tserevitinov son todos átomos de hidrógeno unidos a N, O o S que producen metano por conversión con haluro de metilmagnesio de acuerdo con un proceso descubierto por Tserevitinov. La determinación tiene lugar después de la reacción de Tserevitinov, por lo que el yoduro de metilmagnesio se convierte con el compuesto objeto de la investigación y reacciona con hidrógeno ácido para formar una sal de magnesio y el hidrocarburo correspondiente. El metano se determina por análisis de gas volumétrico.

35 Dichos poliéter dioles adecuados pueden producirse mediante uno o más óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto de alquileo que se convierte con una molécula iniciadora que contiene dos átomos de hidrógeno activo en forma unida. Como ejemplos de óxidos de alquileo se pueden mencionar los siguientes: óxido de etileno, óxido de 1,2 propileno, epiclorohidrina, óxido de 1,2 butileno y óxido de 2,3 butileno. Los óxidos de alquileo se pueden utilizar individualmente, alternativamente en sucesión o como mezclas. A modo de moléculas iniciadoras entran en consideración, por ejemplo: agua, amino alcoholes, como N-alquildietanolaminas, por ejemplo N-metildietanolamina y dioles como etilen glicol, 1,3-propilen glicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Opcionalmente, también se pueden emplear mezclas de moléculas iniciadoras. Los poliéter dioles adecuados son además los productos de polimerización que contienen grupos hidroxilo de tetrahidrofurano y/o de 1,3-propilen glicol. También se pueden emplear poliéteres trifuncionales en proporciones de 0 % en peso a 30 % en peso, en relación con los poliéteres bifuncionales, pero como máximo en una cantidad que dé lugar a un producto que no deje de ser termoplásticamente trabajable.

45 Los dioles de poliéter poseen preferentemente pesos moleculares promedio en número M_n de 500 g/mol a 8000 g/mol, particularmente preferentemente de 500 g/mol a 6000 g/mol. Pueden encontrar aplicación tanto por separado como mezclados unos con otros.

Los pesos moleculares promedio en número M_n se pueden determinar determinando los grupos extremos, como por ejemplo determinando los índices de hidroxilo de acuerdo con ASTM D 4274.

50 Los expansores de cadena de Tserevitinov activos c) son los llamados agentes de extensión de cadena y poseen, como promedio, de 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno de Tserevitinov activos y tienen un peso molecular promedio en número de 60 g/mol a 500 g/mol. Se entiende que dichos agentes son, además de los compuestos que presentan grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, aquellos con dos a tres, preferentemente, dos grupos hidroxilo. Los compuestos hidroxilo con dos a tres, preferentemente, dos grupos hidroxilo son particularmente preferentes como expansores de cadena.

Como agentes de extensión de cadena se emplean, por ejemplo y preferentemente, dioles o diaminas con un peso

molecular de 60 g/mol a 500 g/mol, preferentemente dioles alifáticos con 2 a 14 átomos de carbono, como, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilen glicol y dipropilen glicol. Sin embargo, también son adecuados los diésteres de ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, ácido tereftálico- bis-etilenglicol o ácido tereftálico-bis-1,4-butanodiol, hidroxialquilenos éteres de hidroquinona, por ejemplo 1,4-di(β -hidroxietil) hidroquinona, bisfenoles etoxilados, por ejemplo 1,4-di(β -hidroxietil) bisfenol A, diaminas (ciclo) alifáticas, como isofofonodiamina, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, N-metilpropilen-1, 3-diamina, N, N'-dimetiletiletilendiamina y diaminas aromáticas, como la 2,4-toluilendinina, 2,6-toluylenediamina, 3,5-dietil-2,4-toluilendiamina o 3,5-dietil-2,6-toluilendiamina o 4,4'-diaminoifenilmetanos mono-, di-, tri- o tetraalquil-sustituídos primarios. Particularmente preferentemente, se hace uso de 1, 2-etilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-di(β -hidroxietil) hidroquinona o 1,4-di (β -hidroxietil) bisfenol A como expansores de cadena. Asimismo, se pueden emplear mezclas de los expansores de cadena. Además, también se pueden añadir cantidades relativamente reducidas de trío.

Los pesos moleculares promedio en número M_n se pueden determinar determinando de grupos extremos, como por ejemplo determinando el índice de hidroxilo de acuerdo con ASTM D 4274.

En el caso del (los) expansor (es) de la cadena diol, se trata preferentemente de uno o más seleccionados del grupo que contiene 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2- etilen glicol, 1,6 hexanodiol, 1, 4-di (β -hidroxietil) hidroquinona y 1, 4-di (β -hidroxietil) bisfenol A.

Los grupos reactivos con el isocianato en a) y c) son en particular grupos que contienen átomos de hidrógeno de Tserevitinov- activos.

Las cantidades relativas de los compuestos a) y c) se seleccionan preferentemente de modo que la relación entre la suma de los grupos isocianato en b) y la suma de los átomos de hidrógeno de Tserevitinov activos en a) y c) es 0,85: 1 a 1,2: 1, en particular preferentemente 0,9: 1 a 1,1: 1.

Los poliuretanos termoplásticos empleados de acuerdo con la invención pueden contener opcionalmente catalizadores d). Los catalizadores adecuados son las aminas terciarias que son conocidas y convencionales de acuerdo con el estado de la técnica, como, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N, N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi) etanol, diazabiciclo [2,2,2] octano y similares y también, en particular, compuestos metálicos orgánicos, como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro o compuestos de estaño, como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, como diacetato de dibutilestaño o dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores preferentes son compuestos orgánicos metálicos, en particular ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro y compuestos de estaño. La cantidad total de catalizadores en los poliuretanos termoplásticos es, por regla general, entre aproximadamente 0 % en peso y 5 % en peso, preferentemente, entre 0 % en peso y 2 % en peso, en relación con el peso total del TPU.

Los poliuretanos termoplásticos (TPU) empleados de acuerdo con la invención pueden contener opcionalmente, a través de sustancias auxiliares y aditivos e) de 0 % en peso hasta un máximo del 20 % en peso, preferentemente de 0 % en peso a 10 % en peso, en relación con el peso total del TPU, de las sustancias auxiliares y los aditivos convencionales. Las sustancias auxiliares y los aditivos típicos son pigmentos, colorantes, retardadores de llama, estabilizadores contra las influencias del envejecimiento y la intemperie, plastificantes, aditivos antideslizantes, agentes desmoldeantes, terminadores de cadenas, sustancias que actúan como fungistáticos y bacteriostática y también sus cargas y mezclas.

A través de dichos aditivos, los compuestos que son monofuncionales en relación con los isocianatos pueden emplearse preferentemente en proporciones de hasta el 2 % en peso, en relación con el peso total del poliuretano termoplástico, como lo que se conoce como terminadores de cadena o auxiliares para liberar el moho. Son adecuados, por ejemplo, monoaminas como butilamina y dibutilamina, octilamina, estearilamina, N-metilestearilamina, pirrolidina, piperidina o ciclohexilamina, monoalcoholes como: butanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol, alcohol estearílico, los distintos alcoholes amílicos, ciclohexanol y éter monometílico de etilen glicol.

Entre otros ejemplos de otros aditivos se incluyen aditivos deslizantes, como ésteres de ácidos grasos, los jabones metálicos de los mismos, amidas de ácidos grasos, amidas de ésteres de ácidos grasos y compuestos de silicona, agentes anti-bloqueantes, inhibidores, estabilizadores contra la hidrólisis, la luz, el calor y la decoloración, retardadores de llama, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y/u orgánicas, por ejemplo policarbonatos, y también plastificantes y agentes reforzantes. Los agentes reforzantes son, en particular, sustancias reforzantes fibrosas como, por ejemplo, fibras inorgánicas, que se producen de acuerdo con el estado de la técnica y que también pueden haber sido sometidas a un material de encolado. Otros detalles relativos a las sustancias y los aditivos auxiliares indicados se pueden obtener de la bibliografía especializada, por ejemplo, de la monografía de JH Saunders y KC Frisch titulada "High Polymers", volumen XVI, Polyurethanes: Chemistry and Technology, Parts 1 and 2, Interscience Publishers 1962 and 1964, de Taschenbuch der Kunststoff-Additive de R. Gächter u.. H. Muller (Hanser Verlag Múnich 1990) o por el documento DE-A 29 01 774.

Los poliuretanos termoplásticos empleados de acuerdo con la invención presentan preferentemente una dureza de

Shore D 50 a Shore D 80. La dureza Shore se determina de acuerdo con DIN EN ISO 868.

Los poliuretanos termoplásticos empleados de acuerdo con la invención pueden producirse continuamente en lo que se conoce como proceso de extrusión, por ejemplo en una extrusora de múltiples ejes o en lo que se conoce como proceso de correa. La medición de los componentes de TPU a), b) y c) se puede realizar simultáneamente, es decir, en el proceso de un solo disparo, o en sucesión, es decir, por medio de un proceso de prepolímero. El proceso de prepolímero es particularmente preferente. A este respecto, el prepolímero se puede producir cargando de forma discontinua y continua una parte de a extrusora o en una unidad por separado de prepolímero corriente arriba, por ejemplo en un reactor mezclador estático, por ejemplo un mezclador Sulzer.

El poliéster o copoliéster preferente, en particular el copoliéster empleado de acuerdo con la invención, presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea T_g de 85 °C a 130 °C, en particular preferentemente de 90 °C a 120 °C.

El poliéster o copoliéster, en particular el copoliéster empleado de acuerdo con la invención, presenta preferentemente una viscosidad inherente de 0,50 dl/g a 0,80 dl/g.

Los copoliésteres preferentes utilizados en la presente invención se pueden preparar normalmente a través de la reacción del ácido tereftálico y, opcionalmente, uno o más ácidos carboxílicos difuncionales adicionales y/o ácidos carboxílicos multifuncionales, en adelante denominado componente de ácido dicarboxílico, con al menos los dos compuestos hidroxílicos difuncionales 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol y, opcionalmente, compuestos de hidroxilo difuncionales adicionales y/o compuestos de hidroxilo multifuncionales, en adelante denominado componente diol. Normalmente, el componente de ácido dicarboxílico puede ser uno o más ácido (s) dicarboxílico (s) y el compuesto diol puede ser dos o más alcoholes dihidrícos/glicoles. Los ácidos dicarboxílicos y los alcoholes/glicoles reaccionan preferentemente en proporciones sustancialmente iguales y se incorporan en el polímero de copoliéster como sus restos correspondientes. Los copoliésteres utilizados de acuerdo con la presente invención, por lo tanto, pueden contener proporciones en moles sustancialmente iguales de restos ácidos y restos de diol.

El término "resto", tal como se emplea en el presente documento, significa cualquier estructura orgánica incorporada en un polímero a través de una reacción de policondensación y/o esterificación del monómero correspondiente.

Los restos de ácido dicarboxílico pueden derivarse de un monómero de ácido dicarboxílico o sus haluros de ácido asociados, ésteres, sales, anhídridos o mezclas de los mismos. Tal como se emplea en el presente documento, por lo tanto, el término "ácido dicarboxílico" pretende incluir ácidos dicarboxílicos y cualquier derivado de un ácido dicarboxílico, incluyendo sus haluros de ácido, ésteres, semi-ésteres, sales, semi-sales, anhídridos, anhídridos mixtos o mezclas de los mismos asociados, útiles en un proceso de reacción con un diol para hacer (co) poliéster.

El componente de ácido dicarboxílico en la realización particularmente preferente comprende de 70 a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico, preferentemente de 80 a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico, más preferentemente de 90 a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico, lo más preferentemente de 95 a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico. En una realización particularmente preferente, el componente de ácido dicarboxílico comprende de 98 a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico. En otra realización particularmente preferente, el componente de ácido dicarboxílico comprende 100 % en moles de restos de ácido tereftálico.

El % en moles total del componente de ácido dicarboxílico es 100 % en moles.

Se pueden utilizar ésteres y/o sales de los ácidos dicarboxílicos modificadores en lugar de los ácidos dicarboxílicos. Entre los ejemplos adecuados de ésteres de ácido dicarboxílico se incluyen, pero sin limitarse a ellos, ésteres dimetilílicos, dietílicos, dipropílicos, diisopropílico, dibutílico y difenílico. En una realización, los ésteres se seleccionan entre al menos uno de los siguientes: ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos y fenílicos.

La relación entre los restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y los restos de 1, 4-ciclohexanodimetanol del componente diol del copoliéster es preferentemente entre 10 % en moles y 35 % en moles de restos de 2,2,4,4-tetrametil- 1,3-ciclobutanodiol y entre 65 % en moles y 90 % en moles de restos de 1,4-ciclohexanodimetanol, en particular preferentemente entre 15 % en moles y 35 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y entre 65 % en moles y 85 % en moles de restos de 1,4-ciclohexanodimetanol, muy particularmente preferentemente entre 15 % en moles y 30 % en moles de restos de 2,2,4,4-tetrametil-1, 3-ciclobutanodiol entre 70 % en moles y 85 % en moles de restos de 4-ciclohexanodimetanol, según lo cual la suma del % en moles de estos dos componentes del componente diol es 100 % en moles.

El componente diol del (los) copoliéster(es) en la realización particularmente preferente puede contener 25 % en moles o menos de uno o más dioles modificadores que no son 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol o 1,4-ciclohexanodimetanol. En una realización, los copoliésteres útiles en la invención pueden contener 15 % en moles o menos de uno o más dioles modificadores. En otra realización, los copoliésteres útiles en la invención pueden contener 10 % en moles o menos de uno o más dioles modificadores. En otra realización, los copoliésteres útiles en la invención pueden contener 5 % en moles o menos de uno o más dioles modificadores. En otra realización, los copoliésteres útiles en la invención pueden contener 3 % en moles o menos de uno o más dioles modificadores. En

- otra realización, los copoliésteres útiles en la invención pueden contener 0 % en moles de dioles modificadores. Ciertas realizaciones también pueden contener 0,01 o más % en moles, como, por ejemplo, 0,1 o más % en moles, 1 o más % en moles, 5 o más % en moles, o 10 o más % en moles de uno o más dioles modificadores. Por lo tanto, si está presente, se contempla que la cantidad de uno o más dioles modificadores puede oscilar entre cualquiera de estos criterios de valoración precedentes, que incluyen, por ejemplo, de 0,01 a 15 % en moles y preferentemente de 0,1 a 10 % en moles.
- Los dioles modificadores útiles en el (los) copoliéster(es) útiles en la invención se refieren a dioles distintos a 2,2,4,4,-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y 1,4-ciclohexanodimetanol y pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono. Entre los ejemplos de dioles modificadores adecuados se incluyen, pero sin limitarse a ellos, etilen glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, neopentil glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, p-xilenglicol o mezclas de los mismos. Los dioles modificadores preferentes, si están presentes, son etilenglicol, 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol.
- Cada uno de los dioles 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol o 4-ciclohexanodimetanol puede ser cis-, trans- o una mezcla de los mismos.
- Para el copoliéster deseado, la relación en moles de cis/trans 2,2,4,4-tetrametil-1, 3-ciclobutanodiol puede variar con respecto a la forma pura de cada uno o las mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, los porcentajes en moles para cis- y/o trans- 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol son más de 50 % en moles de cis- y menos de 50 % en moles de trans-; o más de 55 % en moles de cis- y menos de 45 % en moles de trans-; o 30 a 70 % en moles cis- y de 70 a 30 % en moles de trans-; o de 40 a 60 % en moles de cis- y de 60 a 40 % en moles de trans-; en los que la suma total de los porcentajes en moles de cis- y trans-2,2,4,4-tetrametil-1, 3-ciclobutanodiol es igual a 100 % en moles.
- Para el copoliéster deseado, la relación en moles de 1,4-ciclohexanodimetanol puede variar con respecto a la forma pura de cada uno o mezclas de los mismos. Al utilizar una mezcla de cis- y trans-, la relación en moles de cis-/trans-1,4-ciclohexanodimetanol puede oscilar dentro del intervalo de 50/50 a 0/100, por ejemplo, entre 40/60 y 20/80,
- El poli o copoliéster útil en la invención puede fabricarse a través de procedimientos conocidos de la bibliografía como, por ejemplo, a través de procedimientos en solución homogénea, a través de procesos de transesterificación en estado fundido y a través de procesos de interfaz de dos fases. Los procedimientos adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, las etapas de reacción de uno o más ácidos dicarboxílicos con uno o más dioles a una temperatura de 100 °C a 315 °C a una presión de 0,13 mbar a 1011 mbar (0,1 a 760 mm Hg) durante un período suficiente para formar un poliéster. Véase la patente estadounidense N° 3.772.405 o *Kunststoff-Handbuch*, vol. VIII, p. 695 ff, Karl-Hanser-Verlag, Múnich 1973 en cuanto a los procedimientos de producción de (co) poliésteres.
- Los policarbonatos adecuados o copolicarbonatos útiles en la invención están disponibles en el mercado, por ejemplo con la marca comercial Makrolon® de Bayer MaterialScience AG. Los poliésteres o copoliésteres adecuados útiles en la invención también están disponibles en el mercado, por ejemplo, con la marca comercial Skygreen de SK Chemical o Tritan™ de Eastman Chemical Company. Los poliuretanos termoplásticos adecuados útiles en la invención también están disponibles en el mercado, por ejemplo, de Bayer MaterialScience AG.
- La película de plástico de acuerdo con la invención presenta preferentemente un espesor total de 300 µl a 2000 µl, particularmente preferentemente de 400 µl a 1500 µl, bastante particularmente preferentemente de 500 µl a 1200 µl.
- En el caso de la película plástica de acuerdo con la invención, en una realización preferente se trata de una película de tres capas que consiste en la capa de núcleo A entre las dos capas exteriores B.
- Esta realización preferente de la película plástica de acuerdo con la invención despliega una excelente adhesión entre la capa núcleo A, particularmente preferente la capa núcleo A de copoliéster, y las capas exteriores B, particularmente preferentes las capas exteriores B de TPU. La buena adhesión entre estas capas es particularmente ventajosa y necesaria, ya que no es deseable una deslaminación de la película plástica durante su uso en un ambiente húmedo o húmedo. Además, después de la producción de artículos conformados tridimensionales, por ejemplo, por termoconformado de la película de acuerdo con la invención y el recorte en los bordes cortados, los artículos deben ser molidos. En el curso de este proceso de molienda tampoco es deseable una deslaminación de las capas individuales.
- La fuerza adhesiva entre la capa de núcleo A y las capas exteriores B es preferentemente más de 0,3 N/mm, preferentemente a más de 0,5 N/mm. La fuerza de adhesión se puede determinar de acuerdo con ASTM D 903 98.
- La capa de núcleo A de la película de plástico de acuerdo con la invención presenta preferentemente un espesor de capa de 250 µl a 1600 µl, en particular preferentemente de 350 µl a 1400 µl, muy particularmente preferentemente de 400 µl a 1000 µl. Las capas exteriores B de la película plástica de acuerdo con la invención presentan preferentemente en cada caso un espesor de capa de 25 µl a 500 µl, en particular preferentemente de 30 µl a 300 µl, muy particularmente preferentemente de 50 µl a 200 µl.
- Para algunas aplicaciones, por ejemplo, para aplicaciones médicas, es deseable, entre otros, que la película para la

producción de artículos conformados sea lo más discreta posible durante el curso del uso. Por lo tanto, es además ventajoso que la película de plástico sea lo más transparente posible. Este requisito queda satisfecho igualmente con la película de acuerdo la invención.

- 5 La película de plástico de acuerdo con la invención presenta preferentemente una transmisión de luz visible dentro del intervalo de longitud de onda de 380 nm a 780 nm de más del 70 %, particularmente preferentemente de más del 80 %. La transmisión se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM D 1003, por ejemplo, con un Ultra Scan XE producido por Hunter Associates Laboratory Inc.

La película de plástico según la invención se puede producir por coextrusión o doble laminación. Se prefiere la producción por coextrusión.

- 10 La producción de películas plásticas multicapa por coextrusión es conocida entre las personas expertas en la materia. A este respecto, para las correspondientes capas de plástico, se fusionan los correspondientes plásticos, por ejemplo y preferentemente en forma de materiales granulares, en una extrusora de compuestos y se extruyen en una película a través de una boquilla.

- 15 En el curso de la doble laminación, en primer lugar se producen dos películas para las dos capas exteriores B, preferentemente, por extrusión y se produce la capa núcleo A haciendo correr la masa fundida entre estas dos películas plásticas.

- 20 Dadas sus propiedades sobresalientes, como, por ejemplo, un ligero descenso del módulo de tracción, estabilidad de su forma tridimensional y una buena transparencia, las películas plásticas de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para el fin de producir artículos conformados tridimensionalmente. Con el fin de producir dichos artículos en forma 3D, la conformación en la forma apropiada se efectúa por termoconformado a partir de las películas plásticas de acuerdo con la invención, que se cortan y pulen posteriormente.

Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención es un artículo conformado tridimensionalmente obtenido a partir de la película multicapa de acuerdo con la presente invención, en particular, por termoconformado.

- 25 Las películas plásticas de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para los fines de producir artículos conformados tridimensionalmente, en particular para su uso en aplicaciones médicas, como dispositivos ortopédicos, p.ej., soportes ortopédicos, dispositivos dentales, por ejemplo férulas o retenes dentales, o férulas, p. ej., para estabilizar articulaciones con esguinces o fracturas. Asimismo, las películas plásticas de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para el fin de producir artículos conformados tridimensionalmente para aplicaciones no médicas, como aplicaciones fotovoltaicas o de calefacción (por debajo del suelo). Por otra parte, las películas plásticas de acuerdo con la invención podrían ser particularmente adecuadas para laminados de vidrio a prueba de balas.

Los siguientes ejemplos sirven para aclarar de forma ilustrativa de la invención y no deben interpretarse como limitación.

Ejemplos

35 Materiales de alimentación

ISOPLAST 2530: poliuretano termoplástico transparente aromático comercial para aplicaciones médicas con una dureza Shore D de 82 de acuerdo con DIN EN ISO 868 (Lubrizol Corp.)

DESMOPAN DP 9365 D: poliéter poliuretano termoplástico transparente aromático comercial con una dureza Shore D de 65 de acuerdo con DIN EN ISO 868 (Bayer MaterialScience AG)

- 40 Copoliéster I: Coplicondensado de ácido tereftálico que consiste en 48,4 % en peso de ácido tereftálico, 11,9 % en peso (23 % en moles con relación al componente diol) 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y 39,7 % en peso (77 % en moles en relación con el componente diol) ciclohexanodimetanol, con una viscosidad inherente de 0,72 dl/g (medida en una mezcla 1: 1 que consiste en fenol y tetracloroetano a 25 °C) (Eastman Chemical), temperatura de transición del vidrio 110 °C (determinado por DSC)

- 45 Copoliéster II: Coplicondensado de ácido tereftálico que consiste en 48,3 % en peso de ácido tereftálico, 11,7 % en peso (23 % en moles con respecto al componente diol) 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol y 40,0 % en peso (77 % en moles con respecto al componente diol) ciclohexanodimetanol, con una viscosidad inherente de 0,63 dl/g (medida en una mezcla 1:1 que consiste en fenol y tetracloroetano a 25 °C), temperatura de transición vítrea 105 °C (determinada por DSC)

- 50 TEXIN 970U: poliuretano poliéter termoplástico transparente aromático comercial con una dureza Shore D de 70 de acuerdo con DIN EN ISO 868 (Bayer MaterialScience AG)

MAKROLON 3108: Bisfenol A-policarbonato termoplástico, amorfo, altamente viscoso comercial, con una tasa de volumen de fusión (MVR) de 6 g/lOmin de acuerdo con ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg de Bayer MaterialScience

AG; temperatura de transición vítrea 149 °C (determinada por DSC)

HYTREL 7246: es un elastómero de poliéster termoplástico de alto módulo comercial con una dureza Shore D nominal de acuerdo con DIN EN ISO 868 de 72 de Dupont Company, Wilmington

5 POCAN B 1600: es un tereftalato de butileno termoplástico comercial con un índice de volumen de fusión (MVR) de 14 g/IOmin de acuerdo con ISO 1133 a 260 °C y 2,16 kg de Lanxess AG

Producción de las estructuras estratificadas de acuerdo con la invención:

Producción de películas extruidas

La línea de extrusión de película que se utiliza para producir la(s) película(s) co-extruida(s) comprende:

- 10 ▪ una extrusora con un tornillo de 60 mm de diámetro (D) y con una longitud de 33 D. El tornillo presenta una zona de desgasificación;
- una bomba de fusión;
- una cruceta
- un troquel de lámina plana con un ancho de 450 mm;
- 15 ▪ una calandra de tres rodillos con disposición de rodillo horizontal, siendo capaz el tercer rodillo de girar aproximadamente +/- 45 ° con respecto a la horizontal;
- un transportador de rodillos;
- medición de espesor
- un dispositivo para la aplicación bilateral de película protectora;
- un dispositivo de despegue;
- 20 ▪ una máquina bobinadora.

25 Se transportó el material granulado fuera del secador a la tolva de alimentación de la extrusora. En el sistema de plastificación constituido por el cilindro/tornillo de la extrusora, tuvo lugar la fusión y el transporte del material. Desde el troquel de lámina plana el fundido llegó al calandrado. En el calandrado (que consistió en tres rollos) se realizó la conformación y el enfriamiento definitivos de la película. Con el propósito de texturizar las superficies de la película, a este respecto se emplearon dos rodillos de cromo pulidos (para superficies de brillo/brillo). Posteriormente, se transportó la película a través de un despegue, la película protectora se aplicó en ambos lados y después se llevó a cabo el enrollamiento de la película.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

30 Con la línea de extrusión de película descrita anteriormente, con una temperatura de la extrusora principal de 240 °C a 260 °C, se produjo una película monocapa que consistió en copoliéster I con un espesor de 760 µm.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

Con la misma línea de extrusión de película que en el Ejemplo 1, con una temperatura de la extrusora principal de 220 °C a 240 °C, se produjo una película monocapa que consistió en ISOPLAST 2530 con un espesor de 750 µm.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

35 **Co-extrusión de película**

La línea de extrusión de película utilizada consiste en

- una extrusora con un tornillo de 105 mm de diámetro (D) y con una longitud de 41xD. El tornillo presenta una zona de desgasificación;
- una coextrusora para aplicar la capa superior con un tornillo de longitud 25 D y un diámetro de 35 mm
- 40 ▪ una cruceta
- una matriz de película de coextrusión especial con un ancho de 1500 mm;
- una calandra de tres rodillos con disposición de rodillo horizontal, el tercer rodillo con capacidad para girar aproximadamente +/- 45 ° con respecto a la horizontal;

- un transportador de rodillos;
- un dispositivo para la aplicación de película protectora en ambas superficies;
- un dispositivo de despegue;
- máquina de bobina.

5 El material granular del material base se suministró a la tolva de alimentación de la extrusora principal. Se produjo la fusión en el sistema de plastificación correspondiente constituido por cilindro/tornillo y tuvo lugar el transporte del material respectivo. Ambos materiales fundidos se combinaron en la boquilla de co-extrusión. El fundido pasó de la boquilla a la calandra. En la calandra de rodillo tuvo lugar el conformado definitivo y el enfriado del material. Con el fin de estructurar las superficies de la película, a este respecto se emplearon dos rodillos de cromo pulidos (para superficies de brillo/brillo).
10 Posteriormente, se transportó la película a través de un despegue, se aplicó la película protectora sobre ambos lados y, a continuación, se llevó a cabo el enrollado de la película.

Con esta línea de extrusión de película, con una temperatura de la extrusora principal de 220 °C a 240 °C y con una temperatura de la co-extrusora de 228 °C a 260 °C películas de tres capas según la invención con dos se extrudieron lados brillantes con un espesor de capa de 800 µm, la capa núcleo de copoliéster tiene un espesor de 650 µm y la capa de poliuretano termoplástico en cada lado tiene en cada caso un espesor de 75 µm.
15

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

En la línea de extrusión de película como en el Ejemplo 3, en lugar del Copoliéster I, se empleó el Copoliéster II de flujo más fácil con el fin de producir las películas de tres capas.

20 A partir de esto, con una temperatura de la extrusora principal de 220 °C a 235 °C y con una temperatura de la co-extrusora de 227 °C a 260 °C se extrudieron películas de tres capas de acuerdo con la invención con dos lados lisos y brillantes con un espesor de capa de 800 µm, teniendo la capa núcleo de copoliéster un espesor de 650 µm y la capa de poliuretano termoplástico en cada lado un espesor de 75 µm en cada caso.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención):

25 En la misma línea de extrusión de película que en el Ejemplo 3, se extruyó una película de acuerdo con la invención con una superficie brillante y una superficie mate.

A este respecto, con el fin de estructurar las dos superficies de la película, se emplearon un rodillo de cromo pulido y un rodillo de caucho de silicona estructurado. Los rodillos de goma que se utilizan para estructurar la superficie de la película se describen en el documento DE 32 28 002 (o en el documento equivalente US 4.368.240) de Nauta Roll Corporation.

30 Con una temperatura de la extrusora principal de 220 °C a 235 °C y una temperatura de la coextrusora de 227 °C a 260 °C, se extrudieron películas de tres capas de acuerdo con la invención con un lado liso y brillante y con un lado mate, un lado con un espesor de capa de 800 µl, la capa núcleo de copoliéster tiene un espesor de 650 µl y la capa de poliuretano termoplástico en cada lado tiene en cada caso un espesor de 75 µl.

Ejemplo 6:

35 En la línea de extrusión de película como, al igual que en el Ejemplo 3, en lugar del Copoliéster I, se empleó la mezcla de 60 % en peso de MAKROLON 3108 y 40 % en peso de POCAN B 1600 para la extrusora principal y TEXIN 970U para la co-extrusora con el fin de producir películas de tres capas. El TEXIN 970U forma las capas exteriores, la mezcla MAKROLON/POCAN, la capa núcleo.

40 A partir de esto, con una temperatura de la extrusora principal de 260 °C a 270 °C y una temperatura de la coextrusora de 210 °C a 230 °C, se extrudieron películas de tres capas de acuerdo con la invención con dos lados lisos y brillantes, con un espesor de capa de 750 µm, teniendo la capa núcleo de copoliéster un espesor de 550 µm y la capa de poliuretano termoplástico en cada lado un espesor de 100 µm en cada caso.

Ejemplo 7:

45 En la línea de extrusión de película como en el Ejemplo 3, en lugar del Copoliéster I, se empleó la mezcla de 60 % en peso de MAKROLON 3108 y 40 % en peso de POCAN B 1600 para la extrusora principal y HYTREL 7246 para la co-extrusora con el fin de producir películas de tres capas. El HYTREL 7246 forma las capas exteriores, la mezcla MAKROLON/POCAN, la capa núcleo.

50 A partir de esto, con una temperatura de la extrusora principal de 260 °C a 270 °C y una temperatura de la co-extrusora de 227 °C a 245 °C se extrudieron películas de tres capas según la invención con dos lados lisos y brillantes con un espesor de capa de 750 µm, teniendo la capa núcleo de copoliéster un espesor de 550 µm y teniendo la capa de elastómero de poliéster termoplástico en cada lado en cada caso un espesor de 100 µm.

Ejemplo 8:

En la línea de extrusión de película, al igual que en el Ejemplo 3, en lugar del Copoliéster I, se empleó la mezcla de 60 % en peso de MAKROLON 3108 y 40 % en peso de POCAN B 1600 para la extrusora principal e ISOPLAST 2530 para la co-extrusora con el fin de producir películas de tres capas. El ISOPLAST 2530 forma las capas exteriores, la mezcla MAKROLON/POCAN la capa núcleo.

A partir de esto, con una temperatura de la extrusora principal de 260 °C a 270 °C y una temperatura de la co-extrusora de 210 °C a 240 °C se extrudieron películas de tres capas según la invención con dos lados lisos y brillantes con un espesor de capa de 750 µm, la capa núcleo de copoliéster tiene un espesor de 550 µm y la capa de poliuretano termoplástico en cada lado tiene un espesor de 100 µm en cada caso.

Ejemplo 9:

Procedimiento para determinar la resistencia al desprendimiento de la capa de poliuretano termoplástico (TPU) en la capa de copoliéster de los ejemplos 3 a 5.

Preparación de muestras:

1. Se troquelan las muestras a 10 mm de largo x 19.3 mm de ancho (4 pulgadas de largo x 0,76 pulgadas de ancho): la dimensión del troquel puede oscilar según la disponibilidad 19,05~25,4 mm de ancho, Largo: 101,6 mm mínimo (ancho: 0,75 ~ 1 pulgada, L: mínimo 4 pulgadas).

2. Se marca el lado de la capa de TPU que se va a analizar. Se da la vuelta de la muestra hacia el otro lado. Se raspa una línea con un cúter afilado a 7 mm de un borde de la muestra.

3. Se dobla suavemente la muestra a lo largo de la línea de corte mientras mantiene intacta la capa de TPU analizada.

4. Se comienza a desprender suavemente la capa de TPU tirando de la pequeña porción cortada hacia afuera de la línea de corte.

5. Se continúa desprendiendo hasta que la capa de TPU desprendible tiene una longitud de 13 mm. Se asegura que la capa de TPU se desprende uniformemente en todo el ancho de la muestra.

6. Se corta el otro extremo de la muestra para que el área total adherida tenga 62 mm de longitud.

Ejemplo 10:

Determinación de la fuerza de desprendimiento.

Procedimiento:

La determinación de la resistencia al desprendimiento se llevó a cabo siguiendo el modelo de ASTM D 903 98. Las muestras, que se prepararon de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 6, se almacenaron a 50 % de humedad relativa y 23 °C y posteriormente se analizaron en estas condiciones. La velocidad de separación fue a 305 mm/min. A partir de las curvas de calibración se evaluó el valor medio entre 5 mm y 25 mm.

La determinación se ha llevado a cabo en tres posiciones diferentes de la muestra. A continuación se muestran los resultados medios calculados.

Para la capa inferior se midió una carga promedio por unidad de ancho de 0,76 N/mm para el ejemplo 3, 0,79 N/mm para el ejemplo 4 y 0,97 N/mm para el ejemplo 5. Para la capa superior se midió una carga promedio por unidad de ancho de 1,13 N/mm para el ejemplo 3, 0,60 N/mm para el ejemplo 4 y 1,10 N/mm para el ejemplo 5. Los resultados muestran que las películas de acuerdo con la invención presentan una excelente adhesión entre la capa núcleo del copoliéster y las capas exteriores de TPU.

Para las películas de tres capas según los ejemplos 6 a 8, la resistencia al desprendimiento entre las capas exteriores y la capa núcleo fue tan alta que no fue posible una separación sin dañar la capa externa, de modo que también estas películas según la invención presentan una excelente adherencia entre la capa núcleo y las capas exteriores.

Ejemplo 11

Procedimiento para la determinación de la resistencia a la tracción

La medida de la resistencia a la tracción se llevó a cabo siguiendo el modelo de ASTM D 638. Las pruebas de tracción se llevaron a cabo en una máquina de prueba de tracción del tipo ZwickZ020/148385. Se hizo uso de muestras de ensayo de tracción del tipo 4. Para la evaluación, se extrajo el valor medio de 5 mediciones. Las muestras se almacenaron a más de 48 horas a 50 % de humedad relativa y 23 °C y posteriormente se analizaron

bajo estas condiciones. La velocidad de la prueba fue 12,7 mm/min, en el curso de la determinación del módulo de Young (módulo elástico o módulo de elasticidad), 1 mm/min.

La determinación se ha llevado a cabo en tres posiciones diferentes de la muestra. La siguiente tabla muestra los resultados medios calculados.

5 Resultados:

Ejemplo	Límite elástico promedio (N/mm ²)	Deformación elástica promedio (%)	Resistencia a la tracción promedio (N/mm ²)	Elongación a la rotura promedio (%)	Módulo de tracción promedio (N/mm ²)
3	36,0	6,6	54,7	168,7	1233,0
4	36,3	6,3	53,5	171,6	1246,0
5	35,7	6,3	56,6	183,4	1249,0
6	32,4	4,3	40,4	128,8	1069
7	34,9	4,2	58,4	193,4	1202
8	39,6	4,2	56,4	180,2	1157

Los resultados muestran que las películas de acuerdo con la invención presentan una excelente resistencia a la tracción y un módulo de tracción excepcional.

Ejemplo 12:

Procedimiento para determinar la relajación de la tensión

- 10 Se determinó la relajación de la tensión de acuerdo con una modificación de ASTM D790:
- dimensiones de la muestra: 51 mm (longitud) X 21,5 mm (ancho) X ~ 0,8 mm (espesor)
 - remojo en agua de las muestras a una temperatura definida (25 °C o 50 °C) antes de medir la relajación de tensión
 - doblado en tres puntos con un 5 % de tensión.
- 15 - distancia de soporte: 16 mm

Resultados:

Temperatura del agua (°C)	Materiales	Carga inicial (N) (t = 0 hora)	Carga restante (N) (t = 24 horas)	% Resto de la carga
25 °C	Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)	45,8	17,7	39
	Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)	25,7	18,3	71
	Ejemplo 6	45	26,9	60
	Ejemplo 7	35,5	21,4	60
	Ejemplo 8	51,1	24	47
50 °C	Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)	39,6	2,05	5

(continuación)

Temperatura del agua (°C)	Materiales	Carga inicial (N) (t = 0 hora)	Carga restante (N) (t = 24 horas)	% Resto de la carga
	Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)	20,7	4,5	22
	Ejemplo 6	32,9	11	33
	Ejemplo 7	27,4	11,2	41
	Ejemplo 8	39,7	6,5	16

5 A este respecto, los valores para la carga inicial representan los valores medidos en el momento anterior al almacenamiento, es decir, en el tiempo $t = 0$, y los valores para la carga restante representan los valores medidos en el momento posterior a 24 h de almacenamiento.

10 Los resultados muestran que a ambas temperaturas de almacenamiento las películas de tres capas de acuerdo con la invención presentaron una mayor carga restante después de 24 h de almacenamiento que la película de una sola capa de TPU del Ejemplo 2. En particular para los ejemplos 3 y 7, es más sorprendente que, aunque a ambas temperaturas de almacenamiento, la película de tres capas según la invención presentó una carga inicial claramente inferior en el momento anterior a almacenamiento: la fuerza que aún podía ejercer después del almacenamiento después de 24 h disminuyó considerablemente.

15 Solo las muestras que consisten en las películas de tres capas de acuerdo con la invención presentan una pequeña caída en el módulo de tracción durante el almacenamiento en el ambiente húmedo. Además, las películas de acuerdo con la invención presentan una adhesión sobresaliente entre las capas centrales y las otras capas.

REIVINDICACIONES

1. Una película plástica multicapa, **caracterizada porque**

- tiene una capa núcleo A que contiene al menos un policarbonato o copolicarbonato y/o un poliéster o copoliéster que tiene una temperatura de transición vítrea T_g de 80 °C a 200 °C, en la que la temperatura de transición vítrea T_g se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, definiéndose T_g como la temperatura del punto medio (método de tangente), en la que la capa núcleo A contiene al menos un copoliéster que presenta restos de

(a) un componente ácido dicarboxílico que comprende:

- i) de 70 % en moles a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico,
- ii) de 0 % en moles a 30 % en moles de restos de ácido dicarboxílico aromático con hasta 20 átomos de carbono, y
- iii) de 0 % en moles a 10 % en moles de restos de ácido dicarboxílico alifático con hasta 16 átomos de carbono, y

b) un componente diol que comprende

- i) de 5 % en moles a 50 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, y
- ii) de 50 % en moles a 95 % en moles de restos 1,4-ciclohexanodimetanol,

en la que la suma del % en moles de los restos i) – iii) del componente de ácido carboxílico es 100% en moles y la suma del % en moles de los restos i) y ii) del componente diol es 100 % en moles, y esta capa de núcleo A está situada entre las dos capas exteriores B que contienen al menos un poliuretano termoplástico que presenta una dureza de Shore D 45 a Shore D 85, en la que la dureza de Shore se determina de acuerdo con DIN EN ISO 868.

2. La película plástica multicapa de la reivindicación 1, **caracterizada porque** tiene una capa núcleo A que contiene al menos un poliéster o copoliéster que tiene una viscosidad inherente de 0,50 dl/g a 1,20 dl/g, en la que la viscosidad inherente se determina en 60/40 (p/p) de fenol/tetracloroetano a una concentración de 0,5 g/100 ml a 25 °C y una temperatura de transición vítrea T_g de 80 °C a 200 °C, en la que la temperatura de transición vítrea T_g se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, definiéndose T_g como la temperatura de punto medio (método de tangente)

3. La película plástica multicapa de la reivindicación 1, **caracterizada porque** tiene una capa núcleo A que contiene al menos un copoliéster que tiene una viscosidad inherente de 0,50 dl/g a 1,20 dl/g, en la que la viscosidad inherente se determina en 60/40 (p/p) de fenol/tetracloroetano a una concentración de 0,5 g/100 ml a 25 °C y una temperatura de transición vítrea T_g de 80 °C a 150 °C, en la que la temperatura de transición vítrea T_g se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, definiéndose T_g como la temperatura de punto medio (método de tangente)

4. Una película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la capa núcleo A está situada entre dos capas exteriores B que contienen al menos un poliuretano termoplástico, presentando el poliuretano termoplástico una dureza Shore D 45 a Shore D 85, en la que la dureza Shore se determina de acuerdo con DIN EN ISO 686 y que se puede obtener a partir de

- a) uno o más poliéter dioles lineales con pesos moleculares medios de 500 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente 500 g/mol a 6000 g/mol, y, como promedio, en cada caso al menos 1,8 y como máximo 3,0, preferentemente 1,8 a 2,2, átomos de hidrógeno activo de Tsevitinov
- b) uno o más diisocianatos orgánicos,
- c) uno o más expansores de cadena de diol con pesos moleculares de 60 g/mol a 500 g/mol y con, como promedio, 1,8 a 3,0 átomos de hidrógeno activos de Tsevitinov en la presencia de
- d) opcionalmente, uno o más catalizadores. con la adición de
- e) opcionalmente, sustancias auxiliares y aditivos,

en la que la relación en moles entre los grupos NCO en b) y los grupos en a) y c) que son reactivos con el isocianato es 0,85: 1 a 1,2: 1, preferentemente 0,9: 1 a 1,1: 1.

5. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore D de 50 a Shore D 80, en la que la dureza Shore se determina de acuerdo con DIN EN ISO 868.

6. La película plástica multicapa de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, **caracterizada porque** los poliéter dioles a) utilizados para producir el poliuretano termoplástico se seleccionan entre uno o más poliéter dioles del grupo basado

en unidades 1,4-butanediol y/o unidades 1,3-propilen glicol..

7. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada porque** el diisocianato orgánico b) utilizado para producir el poliuretano termoplástico se selecciona entre uno o más isocianatos del grupo que contiene diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano o diisocianato de 1,6-hexametileno.
8. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizada porque** el expansor de cadena de diol c) utilizado para producir el poliuretano termoplástico se selecciona entre uno o más expansores de cadena del grupo que contiene 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-etilen glicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-di(β-hidroxiethyl)hidroquinona o 1,4-di(β-hidroxiethyl)bisfenol A.
9. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 8, **caracterizada porque** el poliuretano termoplástico se ha producido en un proceso de prepolímero.
10. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el componente diol del copoliéster comprende de 10 % en moles a 35 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanediol y de 65 % en moles a 90 % en moles de restos 1,4-ciclohexanodimetanol, preferentemente de 15 % en moles a 35 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanediol y de 65 % en moles a 85 % en moles de restos 1,4-ciclohexanodimetanol, particularmente preferentemente de 15 % en moles a 30 % en moles de restos 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanediol y de 70 % en moles a 85 % en moles de restos 1,4-ciclohexanodimetanol, siendo la suma del % en moles de estos dos componentes del componente diol un total de 100 % en moles.
11. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** los restos del componente ácido carboxílico del poliéster incluye de 95 % en moles a 100 % en moles de restos de ácido tereftálico.
12. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** la película ha sido co-extruida.
13. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** tiene un espesor total de 300 μm a 2000 μm, preferentemente de 400 μm a 1500 μm, particularmente preferentemente de 500 μm a 1200 μm.
14. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** la capa núcleo A tiene un espesor de capa de 250 μm a 1600 μm, preferentemente de 350 μm a 1400 μm, particularmente preferentemente de 400 μm a 1000 μm.
15. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** las capas exteriores B tienen cada una de ellas un espesor de capa de 25 μm a 500 μm, preferentemente de 30 μm a 300 μm, particularmente preferentemente de 50 μm a 200 μm.
16. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 15, **caracterizada porque** el poli- o copoliéster presenta una viscosidad inherente de 0,50 dl/g a 0,80 dl/g, en la que la viscosidad inherente se determina en 60/40 (p/p) fenol/tetracloroetano en una concentración de 0,5 g/100 ml a 25°C.
17. La película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada porque** el poli- o copoliéster presenta una temperatura de transición vítrea T_g de 85 °C a 130 °C, preferentemente de 90 °C a 120 °C, en la que la temperatura de transición vítrea T_g se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min definiéndose T_g como la temperatura de punto medio (método tangente).
18. El artículo conformado tridimensionalmente obtenido por conformado tridimensionalmente de la película plástica multicapa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 17.