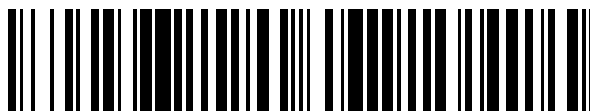


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 648**

51 Int. Cl.:

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/08 (2006.01)

C08K 5/3447 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2008** **E 08010670 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019** **EP 2045075**

54 Título: **Película de poliéster de color ámbar con aptitud particular para la metalización y laminación de acero**

30 Prioridad:

20.06.2007 DE 102007028348

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

11.05.2020

73 Titular/es:

MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH
Kasteler Strasse 45
65203 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es:

KLEIN, OLIVER, DR.;
KONRAD, MATTHIAS, DR.;
KLIESCH, HOLGER, DR. y
KUHMAN, BODO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 759 648 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película de poliéster de color ámbar con aptitud particular para la metalización y laminación de acero

5 La invención se refiere a una película orientada de poliéster de varias capas que contiene colorantes, los cuales hacen parecer la película de color ámbar y después de metalizar o laminar la película, con una chapa de metal (chapa de acero) dan lugar a una apariencia de oro. La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de esta película y a su uso para embalajes y láminas de metal de todo tipo.

Se conoce el uso de películas de poliéster para embalajes y para laminación de acero (publicaciones US 2005/042468, US 2004/219316, EP-A-1 234 848).

10 Igualmente se conoce que las películas amarillas y, principalmente, de color ámbar, en unión con metales tales como acero y aluminio, dan lugar a una apariencia de oro (publicación CA 2363351).

15 En la publicación EP-A-0 128 109 o en la publicación JP 2006-142766 se describen resinas de poliéster, o películas de poliéster, amarillas o de color ámbar. Sin embargo, las resinas de la publicación EP-A-0 128 109 tienen un tono azul demasiado dominante para una buena apariencia de oro. En la publicación JP 2006-142766 se describen películas en las cuales los colorantes están contenidos en una capa adhesiva, lo cual conduce a una migración de colorantes demasiado alta principalmente para aplicaciones alimenticias, la cual aparece principalmente en el caso de temperaturas relativamente altas de la laminación de acero y tampoco es deseada allí.

20 Es objetivo de la presente invención suministrar una película que proporcione una muy buena apariencia de oro después de la metalización o de la laminación de acero, no presente una migración significativa de los colorantes durante el calentamiento o el tratamiento con productos químicos y sea capaz de metalizarse bien o laminarse bien sobre acero. Además, la película no ha de presentar una degradación significativa de los colorantes en caso de altas temperaturas que se presenten durante la extrusión y de esta manera ha de permitir una buena capacidad de regeneración y una fabricación muy económica.

Este objeto se logra gracias a una película de poliéster de al menos tres capas, estirada de modo biaxial, la cual

- 25 a) tiene una capa de base B la cual contiene un colorante amarillo y uno rojo,
- b) a cada lado de la capa de base B tiene al menos una capa (A y C) que tiene menos de 0,1 % en peso del colorante amarillo y menos de 0,1 % en peso del colorante rojo; preferiblemente, menos de 0,02 % en peso del colorante amarillo y menos de 0,02 % en peso del rojo, y de modo particularmente preferido 0 % en peso del colorante amarillo y 0 % en peso del colorante rojo, y la cual
- 30 c) presenta un máximo de absorción en el espectro UV/Vis en la región visible entre 400 y 800 nm, la cual se encuentra entre 400 y 500 nm, preferiblemente en 430 y 480 nm y de modo particularmente preferido entre 450 y 460 nm, en donde el colorante amarillo es un colorante de antraquinona y el colorante rojo es un colorante de perinona.

Las indicaciones de % en peso se refieren aquí al peso de la capa A y C. Las películas según la invención preferiblemente no contienen pigmentos/colorantes azules como sustancias que dan color.

35 En este caso también ha demostrado ser favorable si la transmitancia en % entre 430 y 480 nm es de más de 3 %, preferiblemente más de 7 % y de modo particularmente preferido más de 10 %, ya que una transmitancia demasiado baja conduce aquí a una película de color, la cual ya no permite de manera suficiente la reflexión del metal subyacente y, por lo tanto, la apariencia de oro tiene un efecto opaco o muy poco brillante.

40 Además, ha demostrado ser favorable si la película presenta sólo un máximo de absorción en el espectro de UV/Vis entre 400 y 470 nm, ya que en entonces es más fácil controlar el cumplimiento de la relación correcta amarillo/rojo.

También ha demostrado ser favorable si el espesor de las capas A y C es preferiblemente de al menos 0,1 µm, principalmente de al menos 0,5 µm y de manera particularmente preferida de al menos 1 µm, ya que el riesgo de una migración de los colorantes desde la capa de base hacia fuera aumenta cuanto más delgadas sean las capas de cubierta (A y C) libres de colorante o casi libres de colorante.

45 Además, ha demostrado ser favorable si la transmitancia en % se encuentra entre 600 y 700 nm por encima de 70 %, preferiblemente por encima de 80 % y de modo particularmente preferido por encima de 87 %, ya que una transmitancia demasiado baja aquí puede provocar un brillo dorado demasiado azulado y una transmitancia más alta en las regiones espectrales de la luz visible que no son necesarias para dar un color conduce a una apariencia de oro más brillante.

50 El espesor de la película es preferiblemente, en total, de 5 a 150 µm, principalmente de 7 a 25 µm y preferiblemente de 8 a 16 µm.

5 La película según la invención es de al menos 3 capas (estructura de las capas A-B-C) y presenta al menos una capa de base que contiene colorante; el espesor de la capa de base se encuentra preferiblemente entre 1 y 148 μm . La película tiene por definición dos lados externos planos. Entre esta y una capa que contiene colorante, viniendo del lado externo, se encuentra respectivamente al menos una capa (A o C), que es libre de colorante o casi libre de colorante y tiene menos de 0,1 % en peso del colorante amarillo y del colorante rojo, o preferiblemente < 0,02 % en peso del colorante amarillo y rojo y preferiblemente no contiene colorante amarillo o/ni rojo en la formulación, es decir un contenido de colorante amarillo o/y rojo = 0 % en peso. Estas capas son preferiblemente de 0,05 a 50 μm de espesor, principalmente de al menos 0,1 μm , de modo particularmente preferido de al menos 0,5 μm y de modo ideal de al menos 1 μm de espesor. Entre las capas A y C, además de la capa de base B, pueden encontrarse otras capas que contienen colorante y/o libres de colorantes. Por encima (en dirección del lado externo de la película) de A y C pueden encontrarse otras capas libres de colorante o casi libres de colorante.

En la forma preferida de realización, la película tiene tres capas, es decir que a y C son capas externas (estructura de capas A-B-C).

15 En otra forma preferida de realización, A y C son las capas externas de la película según la invención, en cuyo caso entre A y C por fuera de la capa de base B se encuentran una o varias capas que contienen de colorante y/o libres de colorante.

Es decir que las capas externas de la película según la invención están desprovistas de, o casi desprovistas de (respectivamente menos de 0,1 % en peso, preferiblemente < 0,02 % en peso, y de modo particularmente preferido no se encuentran contenidos colorantes amarillos o rojos en la formulación) colorantes amarillos y rojos.

20 En una forma particularmente preferida de realización, al menos una capa exterior de la película es sellable. Sellable significa que esta capa es en gran medida amorfa y, por lo tanto, a temperaturas por encima de 120 °C bajo presión de contacto (> 30 N/cm²) puede unirse con otra película de poliéster o con una chapa de acero sin pegamento adicional.

25 En aplicaciones que están sometidas a la luz-UV ha demostrado ser favorable si al menos la capa exterior enfrentada a la luz contiene un estabilizante de UV en el orden de magnitud de 0,1 a 10 % en peso. De manera favorable, el contenido de estabilizante de UV, con respecto al peso de toda la película, se encuentra en 0,1 a 5 % en peso. Estabilizantes de UV particularmente adecuados se encuentran en el grupo de las triazinas (principalmente trisazinas sustituidas con trifenilo). Una selección de estabilizantes adecuados de UV se encuentra en la publicación DE-A-101 35 795.

30 Además, ha demostrado ser favorable para la estabilidad del color si a la capa de base B que contiene colorante se adicionan preferiblemente 0,01 a 1 % en peso (con respecto al peso de B) de un captador de radicales (antioxidantes). Una selección de sustancias adecuadas se encuentra en la publicación DE-A-101 35 795, página 7.

35 La capacidad de fabricación económica deseada incluye que la película según la invención pueda orientarse de modo biaxial sin romperse durante su fabricación y no exhiba una modificación de color visible incluso al emplear aproximadamente 40 - 80 % de material reciclado de la misma película.

Las buenas propiedades mecánicas deseadas incluyen, entre otros, un alto módulo de elasticidad en al menos una dirección de la película (dirección longitudinal (MD) y/o dirección transversal (TD)), preferiblemente en ambas direcciones de la película, desde preferiblemente superior/igual a 500 N/mm², principalmente superior/igual a 2000 N/mm² y de modo particularmente preferido superior/igual 4000 N/mm².

40 En una forma preferida de realización, la película según la invención no presenta ninguna dirección de la película (ni en dirección MD, ni en dirección TD) un encogimiento superior a 25 % a 200 °C. De preferencia, el encogimiento 200 °C es inferior/igual a 10 %, principalmente inferior/igual a 4 %. Esto es favorable puesto que la película puede metalizarse así de bien incluso con espesores de capa más grandes y no se presentan pliegues durante la laminación de metal.

45 La película según la invención contiene poliéster como componente polimérico principal (es decir, preferiblemente hasta 55 a 100 % en peso, principalmente hasta 70 a 100 % en peso y de modo particularmente preferido hasta 90 a 100 % en peso).

Según la invención, por un poliéster se entiende

- Homopolíéster,
- 50 • Copolíéster,
- Mezclas de diferentes poliésteres,

en donde estos pueden emplearse tanto como materias primas puras, como también forma de materias primas poliéstericas que contienen material reciclado.

Los poliésteres contienen unidades de repetición que se derivan de ácidos dicarboxílicos (100 % molar) y dioles (igualmente 100 % molar). Los poliésteres según la invención se basan preferiblemente en ácido tereftálico o ácido 2,6-naftalina-dicarboxílico en calidad de ácido dicarboxílico y en etilenglicol o 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol en calidad de diol (PET, PBT, PTT y PEN).

5 Principalmente, los poliésteres según la invención contienen de modo preferido 10 a 100 % molar de tereftalato (principalmente > 50 % molar y de modo particularmente preferido > 90 % molar de tereftalato) o 10 a 100 % molar de 2,6-naftalato en calidad de componentes de ácido dicarboxílico, en cuyo caso la cantidad total de componente de ácido dicarboxílico constituye 100 % molar. Como otros componentes de ácido dicarboxílico, el poliéster según la invención puede contener preferiblemente 0 a 50 % molar de 2,6-naftalato (si se ha usado tereftalato en calidad de componente principal), 0 a 50 % molar de tereftalato (si como componente principal se ha usado naftalato), 0 a 20 % molar de isoftalato (preferiblemente 0,5 a 10 % molar), así como 10 a 60 % molar de dicarboxilato de 4,4'-difenilo. Otros componentes de ácido dicarboxílico como dicarboxilato de 1,5-naftalina no deben exceder, dado el caso, una fracción de 30 % molar, preferiblemente 10 % molar, principalmente 2 % molar. Particularmente se prefieren formas de realización con al menos 0,5 % molar de ácido isoftálico, preferiblemente al menos 1 % molar de ácido isoftálico y de modo particularmente preferido al menos 3 % molar de ácido isoftálico, ya que estos son menos quebradizos y se adaptan mejor a cambios de forma en caso de un tratamiento posterior.

Como componente diol, el poliéster según la invención contiene en general 10 a 100 % molar de etilenglicol (EG), en donde la cantidad total de componente diol constituye 100 % molar. Si se emplean mezclas de diferentes polioles es ventajoso no exceder la fracción de dietilenglicol con 10 % molar y de preferencia emplear 0,5 a 5 % molar. Otros componentes diol como ciclohexandimetanol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol no deben sobrepasar de manera conveniente una fracción de 50 % molar y preferiblemente se encuentran en una fracción de menos de 30 % molar, de modo particularmente preferido en menos de 10 % molar.

Los poliésteres y copoliésteres mencionados pueden emplearse en forma de mezclas.

Los componentes de ácido dicarboxílico y diol pueden dividirse en este caso de manera no uniforme por las capas individuales. Es decir que la composición de polímero de las capas individuales (por ejemplo, A-B-C) puede ser iguales o diferentes.

La capa de sello presente en una forma preferida de realización presenta principalmente una composición de copoliéster modificada. Esta capa de sello se aplica mediante coextrusión sobre las otras capas y se componen preferiblemente, de manera esencial, de copoliésteres que se componen principalmente de unidades de ácido isoftálico y tereftálico y de unidades de etilenglicol. Las unidades monoméricas residuales provienen de otros dioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tal como también pueden aparecer en la capa de base, por ejemplo. Los copoliésteres preferidos que proporcionan las propiedades deseadas de facilitación de adhesión son aquellos que se componen de unidades de tereftalato de etileno e isoftalato de etileno. La fracción de tereftalato de butileno es preferiblemente de 60 a 95 % molar y la fracción correspondiente de isoftalato de etileno es de 40 a 5 % molar. Además, se prefieren copoliésteres en los cuales la fracción de tereftalato de butileno sea de 65 a 90 % molar y la fracción correspondiente de isoftalato de etileno sea de 35 a 10 % molar, y muy preferidos son los copoliésteres en los cuales la fracción de tereftalato de etileno sea de 70 a 85 % molar y la fracción correspondiente de isoftalato de etileno sea de 30 a 15 % molar.

Además, el poliéster para la capa de sello puede contener ácidos dicarboxílicos alifáticos, sales como ácido succínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico y ácido adípico. Principalmente se prefieren el ácido azelaico, el ácido sebácico y el ácido adípico.

Además, el poliéster para la capa de sello puede contener otros dioles alifáticos tales como, por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol y 1,4-ciclohexandimetanol. Dioles preferidos son etilenglicol, butilenglicol y neopentilglicol.

45 El espesor de la capa de sello se encuentra preferiblemente en 0,5 a 25 μm , principalmente en 0,75 a 10 μm y de modo particularmente preferido en 1 a 5 μm .

Además de los componentes poliméricos principales mencionados, la película puede contener hasta 45 % en peso, preferiblemente hasta 30 % en peso, de modo particularmente preferido hasta 20 % en peso, con respecto al peso de la película, de otros polímeros como, por ejemplo, polieterimidias (por ejemplo, Ultem® 1000 de GE Plastics Europe, Países Bajos), policarbonato (por ejemplo, Makrolon® de Bayer, Alemania), poliolefinas como COCs (por ejemplo, Topas® de Ticona, Alemania), poliamidas (Ultramid® de BASF, Alemania), entre otros. En la forma de realización más preferida, en la película no se encuentran contenidos otros polímeros además de los poliésteres según la invención.

55 En general, los poliésteres se preparan según procedimientos conocidos en la bibliografía a partir de los dioles y ácidos dicarboxílicos o ésteres de ácidos dicarboxílicos mencionados. La preparación de los poliésteres puede efectuarse tanto según el procedimiento de transesterificación con los catalizadores habituales como sales de Zn, Ca, Li y Mn, como según el procedimiento de esterificación directa.

La película según la invención contiene en la capa de base B un colorante amarillo y uno rojo. Ambos colorantes deben estar disueltos en la matriz de poliéster o distribuidos de modo tan fino que no conduzcan a un incremento significativo de turbidez, ya que de otra manera no pueden lograrse los valores de transparencia preferidos, mencionados al principio, entre 600 y 700 nm, eventualmente. Es decir que se prefieren colorantes orgánicos en el sentido de la invención. Básicamente pueden emplearse todos los colorantes amarillos/rojos que son estables a las temperaturas de tratamiento habituales para poliésteres hasta de 300 °C y conducen al máximo de absorción deseado entre 400 y 500 nm. En el sentido de la presente invención, el término colorantes también comprende pigmentos que satisfacen los requisitos de propiedades antes mencionados, es decir que el término colorante comprende tanto los colorantes que son solubles en el medio de aplicación, como también los colorantes insolubles.

En el caso de los colorantes amarillos, los colorantes de antraquinona han demostrado ser particularmente favorables y en el caso de los colorantes rojos, los colorantes de perinona.

Colorantes amarillos adecuados son, entre otros, SOLVENT YELLOW 163, vendido como ORACET® Yellow GHS de Ciba SC, CH y preferiblemente Pigment Yellow 147 correspondiente a C.I. Pigment 147 (C.I. No. 60645, CAS No. 4118-16-5), vendido como Filester® Yellow RNB de Ciba SC, CH. En el caso de los colorantes rojos, FILESTER® Red GA de Ciba SC, CH (solvent red 135, C.I. Pigment No. 564120, CAS No. 20749-68-2) ha demostrado ser particularmente favorable. Los dos colorantes preferidos FILESTER® Red GA y Filester® Yellow RNB generan solamente un tono dorado particularmente bueno, sino que también demuestran ser particularmente estables durante la regeneración reiterada de la película (fusión en un extrusor y granulación después de la fabricación de la película con subsiguiente reutilización) y, además, son particularmente resistentes a la acción de la luz, incluso en caso de exposición a la intemperie de las chapas metalizadas obtenidas. La resistencia a la acción de la luz puede mejorarse aún más adicionando 0,5 a 5 % en peso de PEN (polinaftalato de etileno) a las capas A y C libres de colorante (% en peso con respecto al peso de las capas A o C).

La cantidad necesaria de colorante para una buena apariencia visual de oro después de la metalización/laminación de metal depende del espesor de la película. La transmitancia en la región de longitudes de onda entre 420 y 480 nm se encuentra preferentemente por debajo de 80 % y de modo particularmente preferido por debajo de 70 % y de manera ideal por debajo de 65 %. En la región mencionada, la transmitancia se encuentra, no obstante, preferiblemente por encima de 5 %, de modo particularmente preferido por encima de 25 % y de manera ideal por encima de 40 %. A 550 nm la transmitancia se encuentra preferiblemente por debajo de 87 %, de manera particularmente preferida por debajo de 85 % y de manera ideal por debajo de 80 %. A 550 nm la transmitancia se encuentra preferiblemente por encima de 40 %, de modo particularmente preferido por encima de 60 % y de manera ideal por encima de 70 %.

Ha demostrado ser favorable si el índice de amarillo (YID) se encuentra entre 20 y 60, preferiblemente entre 30 y 50 y de modo particularmente preferido entre 35 y 45.

Además, ha demostrado ser favorable si la luminosidad L^* es superior a 80, preferiblemente superior a 85 y preferiblemente superior a 90.

Además, ha demostrado ser favorable si a^* es superior a 1 e inferior a 4, y ha demostrado ser particularmente favorable una a^* entre 1,8 y 2,9.

Además, ha demostrado ser favorable si b^* es superior a 10 e inferior a 40 y como particularmente favorable ha demostrado ser una b^* entre 15 y 25. Los datos anteriores se refieren a la película terminada, no metalizada o laminada.

En una película de 15 μm de espesor se logra una buena apariencia dorada después de la metalización con aluminio o laminación sobre chapa de acero adicionando 0,10 a 0,5 % en peso de "Pigment Yellow 147" y 0,05 a 0,3 % en peso de "solvent red 135", con respecto al peso total de la película. En el caso de una película de 30 μm , los límites tienen que dividirse de manera correspondiente por 2 para lograr una apariencia igualmente buena (en el caso de espesores de película aún mayores, los factores cambian ligeramente; de esta manera, por ejemplo, a 150 μm se logra una buena apariencia si los valores de una película de 15 μm de espesor se dividen por 9). En este sistema colorante, si se seleccionan contenidos de colorante amarillo en el extremo superior del intervalo, también tiene que seleccionarse contenidos de colorante rojo en el extremo superior del intervalo y viceversa. Una fracción de rojo demasiado alta en relación con el amarillo genera una apariencia cobriza no deseada de la película en contacto con un metal; y una fracción de rojo demasiado baja o incluso una ausencia del colorante rojo conducen a un brillo dorado frío igualmente indeseado y artificial.

Por medio de la combinación de colorante rojo y amarillo, la apariencia de oro puede adaptarse a la aplicación respectiva gracias a modificaciones más pequeñas en la relación de los colorantes entre sí, y los materiales reciclados resultantes durante el procedimiento de fabricación son, no obstante, mutuamente compatibles en amplios intervalos. En el caso de solamente un colorante de color ámbar, la intensidad puede adaptarse solamente mediante la cantidad empleada, pero no el color mismo.

El contenido de colorante (suma de amarillo y rojo) se encuentra preferiblemente no más alto que 10 % en peso (con respecto al peso total de la película), preferiblemente no más alto que 5 % en peso y de modo particularmente

preferido no más alto que 1 % en peso. Cuanto más bajo es el contenido total de colorante, tanto mejor pueden ajustarse las otras propiedades de la película y tanto más bajo es el riesgo de una migración del colorante fuera de la película.

- 5 El contenido de colorante (suma de amarillo y rojo) ha de ser preferiblemente > 0,02 % en peso y de modo particularmente preferido > 0,05 % en peso y de modo particularmente preferido > 0,075 % en peso, puesto que a dosis más bajas pueden aparecer oscilaciones en la cantidad dosificada y esto da lugar a oscilaciones no deseadas en la apariencia dorada (% en peso con respecto al peso total de la película).

10 Además de los colorantes, la película según la invención puede contener otros aditivos como materiales de relleno y agentes antibloqueo. Materiales de relleno y agentes antibloqueo típicos son partículas inorgánicas y/u orgánicas, por ejemplo, dióxido de silicio (natural, precipitado o pirogénico), carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de bario, sulfato de calcio sulfato de bario, fosfato de litio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, dióxido de titanio (rutilo o anatasa), caolín (hidratada o calcinada), óxido de aluminio, silicato de aluminio, cloruro de litio, sales de calcio, bario, zinc o manganeso de los ácidos dicarboxílicos empleados o partículas poliméricas reticuladas, por ejemplo, poliestireno o partículas de polimetacrilato de metilo; de preferencia se emplea dióxido de silicio.

- 15 También pueden seleccionarse mezclas de dos o varios de los sistemas de partículas antes mencionados o mezclas de sistemas de partículas con composición química igual, pero diferente tamaño de partícula. Las partículas se adicionan al poliéster de manera conveniente ya antes de la fusión.

20 Si se encuentran contenidos otros aditivos en la película, la concentración total de estas partículas es preferiblemente de menos de 15 % en peso con respecto al peso total de la película, principalmente menos de 5 % en peso y de modo particularmente preferido menos de 1 % en peso. La partícula tiene un tamaño medio (valor d_{50}) de preferiblemente 0,01 a 15 μm , principalmente 0,03 a 10 μm y de modo particularmente preferido 0,05 a 4 μm . En una forma preferida de realización, la fracción de partículas un valor d_{50} de más de/igual a 4 μm a menos de/igual a 2000 ppm y particularmente preferido a menos de/igual a 1000 ppm, ya que entonces pueden lograrse más fácil los intervalos de absorción según la invención.

- 25 Ha demostrado ser ventajoso si la capa de sello presente eventualmente contiene menos de 0,3 % en peso, preferiblemente menos de 0,1 % en peso de partículas (con respecto al peso de la capa de sello).

La película según la invención puede contener otros aditivos tales como estabilizantes de UV, agentes ignífugos, estabilizantes de hidrólisis y antioxidantes, en cuyo caso principalmente se prefieren estabilizantes de UV de la serie Tinuvin® R de la compañía Ciba SC, Suiza.

- 30 Igualmente, la película puede estar recubierta para establecer otras propiedades. Recubrimientos típicos son principalmente aquellos que tienen una acción promotora de adhesión, antiestática, que mejora el deslizamiento o repelente. Es apropiado aplicar estas capas adicionales sobre la película por medio de recubrimiento en línea mediante dispersiones acuosas después de estirar longitudinalmente y antes de estirar transversalmente.

35 Los aditivos, es decir los colorantes y los otros materiales de relleno/agentes de antibloqueo y demás aditivos (como estabilizantes de UV), presentes opcionalmente, se introducen preferiblemente en el polímero por medio de un extrusor de husillo doble habitual en el comercio. En tal caso, el poliéster según la invención en forma granulada con las partículas/aditivos se introducen en el extrusor y se extrude; a continuación, se pasa por agua fría en un baño de agua y luego se granula.

40 Pero los aditivos también pueden adicionarse directamente durante la preparación de poliéster. Para colorantes y estabilizantes de UV este procedimiento es menos preferido debido al estrés térmico adicional. Los aditivos en el caso del procedimiento DMT (DMT = tereftalato de dimetilo como monómero de partida) se adicionan habitualmente después de la transesterificación o directamente antes de la policondensación (por ejemplo, mediante el ducto de transporte entre el tanque de transesterificación y el de policondensación) en forma de dispersión glicólica. Pero la adición también puede efectuarse incluso antes de la transesterificación. En el caso del procedimiento de TPA (TPA = ácido tereftálico como monómero de partida) la adición se efectúa preferiblemente al inicio de la policondensación. Sin embargo, también es posible una adición más tarde. En este procedimiento ha demostrado ser favorable si las dispersiones glicólicas se filtran antes de la adición a través de un filtro PROGAF PGF 57® (Hayward/Indiana, Estados Unidos de América).

50 En general, la preparación se efectúa mediante un procedimiento de extrusión. Ha demostrado ser particularmente ventajoso agregar los colorantes y los otros aditivos usados opcionalmente como partículas, estabilizantes de UV, agentes ignífugos, estabilizantes de hidrólisis y antioxidantes en las cantidades mencionadas en forma de lotes maestros antes de la extrusión. Principalmente en el caso de los colorantes se prefiere menos una adición directamente en el extrusor durante la fabricación de la película ya que de esta manera pueden presentarse oscilaciones más grandes en la uniformidad de color.

- 55 Preferiblemente en la tecnología de lotes maestros es preferible que el tamaño de grano y la densidad aparente de los lotes maestros sean similares al tamaño de grano ya la densidad aparente de la materia prima de poliéster usada, de modo que se logre una distribución homogénea a partir de la cual resulten propiedades homogéneas.

ES 2 759 648 T3

Las películas de poliéster según la invención pueden fabricarse según procedimientos conocidos a partir de una materia prima de poliéster y, dado el caso, otras materias primas, en forma de películas de varias capas.

5 Los lotes maestros, así como las demás materias primas, pueden extrudirse directamente usando extrusores de dos y más husillos sin secar previamente. En el caso de extrusores de un husillo, se recomienda un secado a aproximadamente 120 a 150 °C durante al menos 1 hora. Ha demostrado ser particularmente ventajoso si el extrusor que extrude la capa de base B que contiene colorante es un extrusor de dos o más husillos, ya que de esta manera puede prescindirse del secado de los materiales de partida y se evita un estrés térmico innecesario sobre los colorantes.

10 En el procedimiento de coextrusión preferido para la fabricación de la película se coextruden los materiales fundidos correspondientes a las capas individuales de la película a través de una boquilla plana y se enfrían bruscamente en un rodillo de enfriamiento en forma de pre-película en gran medida amorfa. En el caso de estructuras de tres capas de la película ha demostrado ser ventajoso si se usa una boquilla sin borde libre, ya que de otra manera una parte de la capa de base que contiene colorante no se cubre por las capas de cubierta y de esta manera en la región de la boquilla, debido a las temperaturas muy altas, puede resultar una pequeña cantidad de formación de gas desde los colorantes. La pre-película se calienta nuevamente a continuación y se estira (se orienta) en dirección longitudinal y transversal, o en dirección transversal y longitudinal, en dirección longitudinal, en dirección transversal y nuevamente en dirección longitudinal y/o dirección transversal. Las temperaturas de la película en el procedimiento de estiramiento se encuentran en general en 10 a 60 °C por encima de la temperatura de transición vítrea T_g del poliéster usado; la relación de estiramiento del estiramiento longitudinal se encuentra preferiblemente en 2 a 6, principalmente en 3 a 4,5, la del estiramiento transversal preferiblemente en 2 a 5, principalmente en 3 a 4,5, y las del segundo estiramiento longitudinal y transversal, realizado opcionalmente, preferiblemente en 1,1 a 5. El primer estiramiento longitudinal también puede realizarse al mismo tiempo con el estiramiento transversal (estiramiento simultáneo). El termofijado de la película sigue a temperaturas de horno de aproximadamente 180 a 260 °C, de preferencia de 220 a 250 °C. A continuación, la película es enfriada y enrollada.

25 En una forma preferida de realización, el termofijado tiene lugar a temperaturas de 220 a 250 °C, y la película se relaja en dirección transversal a esta temperatura en al menos 1 %, preferiblemente en al menos 2 %.

30 En otra forma preferida de realización, el termofijado tiene lugar a 220 a 250 °C, y a esta temperatura la película se relaja en dirección transversal en al menos 1 %, preferiblemente al menos 2 % y, a continuación, nuevamente a temperaturas entre 180 y 150 °C en la fase de enfriamiento se relaja en dirección transversal a su vez en al menos 1 %, preferiblemente al menos 2 %.

En otra forma preferida de realización, la película se estira en dirección MD y en dirección TDR al menos por un factor de 3, en cuyo caso el estiramiento tiene lugar un marco simultáneo. El termofijado tiene lugar a 220 a 250 °C y a esta temperatura la película se relaja en dirección longitudinal y transversal en al menos 1 %.

35 Las películas según la invención presentan las propiedades mecánicas buenas requeridas. De esta manera, el módulo elástico en al menos una dirección de película es superior/igual a 500 N/mm².

En ninguna dirección de película (ni en dirección MD ni dirección TD) la película presenta un encogimiento superior a 25 % a 200 °C.

40 Gracias a las capas libres de colorante alrededor de la capa de base que contiene colorante, durante la fabricación no se presenta una evolución de gas ni un depósito de los oligómeros de color ni en la zona de extrusión ni en la de fijado, las cuales se observan en las correspondientes películas de color de una capa o las películas con solamente una capa libre de colorante.

La película muestra además una migración muy pequeña, o ninguna, de los colorantes fuera de la película. Véase el ensayo de mancha.

45 La película puede metalizarse según procedimientos conocidos en la bibliografía (preferiblemente metalización con aluminio al vacío, pero también deposición por pulverización con aluminio o plata). La laminación sobre chapa as de acero puede efectuarse mediante sellado sobre acero caliente o por medio de rodillos calientes según procedimientos también conocidos en la bibliografía, o mediante laminación usando un adhesivo de laminación adecuado.

50 La película es adecuada en estado metalizado para muchas aplicaciones de "gold-look" [apariencia de oro], tales como embalajes de café, plastificación con efecto brillante del cartón, etc.. Laminadas sobre metal/acero, las películas son adecuadas, entre otras cosas, para botes (o latas) con "gold-look". Es decir que las películas según la invención son adecuadas preferiblemente para la fabricación de materiales de embalaje, principalmente para productos agroalimentarios.

55 La medición de los parámetros y de las propiedades que se ha mencionado se efectuó en los siguientes ejemplos a las siguientes normas y procedimientos:

Procedimientos de mediciónPropiedades mecánicas

5 El módulo elástico, la resistencia al desgarro, la elongación de ruptura y el valor F_5 se miden en dirección longitudinal y transversal unidad con la norma ISO 527-1-2 con ayuda de un medidor de tracción/elongación (tipo 010 de la compañía Zwick/Alemania).

Encogimiento

10 El encogimiento térmico se determina en patrones de película cuadrados con una longitud del borde de 10 cm. Las muestras exactamente medidas (longitud del borde L_0), se templan durante 15 minutos a 200 °C en una cabina de secado con circulación de aire y, a continuación, se miden exactamente a temperatura ambiente (longitud del borde L). El encogimiento resulta de la ecuación

$$\text{Encogimiento [\%]} = 100 \cdot (L_0 - L) / L_0$$

Medición del diámetro medio d_{50}

15 La determinación del diámetro medio d_{50} se realiza por medio de láser en un Malvern Master Sizer (Malvern Instruments Ltd., Reino Unido) según el procedimiento estándar. Otros instrumentos de medición son, por ejemplo, Horiba LA 500 o Sympatec Helos, los cuales usan el mismo principio de medición. Para este propósito, las muestras se agregan a una cubeta con agua y estas se colocan luego en el instrumento de medición. La operación de medición es automática y también incluye la determinación matemática del valor d_{50} .

20 El valor d_{50} se determina en este caso por definición a partir de la curva cumulativa (relativa) de la distribución de tamaño de partícula. La intersección del valor de ordenada del 50 % con la curva cumulativa proporciona inmediatamente el valor d_{50} deseado sobre el eje de las abscisas (para esto, cf. la figura 1).

Espectros UV/Vis (medición de la transmitancia)

La transmitancia de las películas se mide en un espectrómetro UV/Vis (Lambda 3) de la compañía Perkin Elmer, Estados Unidos de América. Como fondo sirve el aire.

Índices de color (CIE), luminosidad, a^* , b^*

25 Estos valores se determinan en el espectro fotómetro de la compañía BYK, Alemania. Instrumento: color-sphere.

La denominación del programa de medición es: auto-QC.

Índice de amarillo

El índice de amarillo G (YID) es la desviación del estado sin color en dirección "amarillo" y se mide según la norma DIN 6167.

Ensayo de manchas

Para el ensayo se usaron líquidos característicos de alimentos:

- ácido acético al 3 % en peso
- alcoholes etílico al 10 % en peso
- grasa (marca: PALMIN, una grasa de coco)

35 Para obtener una atmósfera saturada con los vapores del líquido de ensayo a la temperatura de ensayo prescrita, el líquido de ensayo se coloca en la base de un desecador y el desecador se coloca en la cabina de secado a 50 °C durante 30 minutos.

40 Dos pedazos de papel de filtro (blanco) se tapan con el líquido de ensayo. La película que va a estudiarse (10 cm²) se coloca luego entre las dos capas de papel de filtro y se comprime aplicando una presión de 0,7 kg/dm². El paquete resultante se sella en el desecador pre-acondicionado durante 5 horas a 50 °C, con un pedazo de igual tamaño (espécimen ciego) del papel de ensayo que ha sido empapado con el mismo líquido de ensayo, pero no se ha puesto en contacto con la película de color.

45 Los papeles de filtro puestos en contacto con el material se retiran luego de la película y se comparan con el espécimen ciego. El ensayo se repite 3 veces con cada líquido de ensayo. El ensayo se considera aprobado si ninguno de los especímenes exhibe una mancha visualmente reconocible y ninguno de los papeles de filtro puesto en contacto con la película de color en presencia de un líquido de ensayo exhibe una diferencia en el índice de

amarillo, a* o b* de más de 1,5 del valor promedio de los especímenes ciegos. El índice de amarillo, a* y b* se determinan en reflexión en un equipo de medición BYK color-sphere de la compañía BYK, Alemania.

Fabricación de la película

- 5 Las pellas de poliéster se mezclan en las proporciones enunciadas en los ejemplos y respectivamente se funden en extrusores de doble husillo sin secado previo. Los cordones de polímero extrudidos se combinan en una boquilla de coextrusión y se extrae por medio de un rodillo de extracción (temperatura del rodillo 20 °C). La película resultante se estira por un factor de 3,9 en dirección de la máquina a 114 °C (temperatura de película en la rendija de estiramiento) y a 111 °C se realiza un estiramiento en dirección transversal por un factor de 3,8 en un bastidor. La película es termofijada a continuación a 229 °C y se relaja en dirección transversal en 1 % a temperaturas de 229 a 200 °C y otra vez en 1 % a temperaturas entre 180 y 150 °C. La velocidad de producción (velocidad de película final) es de 300 m/min.

Ejemplos

En los ejemplos se emplearon las siguientes materias primas (viscosidad intrínseca entre 0,57 y 0,75; todos los datos en % en peso).

15 Lote maestro MB1

3 % en peso de Filester Yellow RNB de la compañía Ciba SC y 97 % en peso de politereftalato de etileno RT49 (PET) de la compañía Invista, Alemania. Preparado mezclando colorante y PET en un extrusor de husillo doble convencional.

Lote maestro MB2

- 20 1,7 % en peso de Filester Red GA de la compañía Ciba SC y 98,3 % en peso de politereftalato de etileno RT49 (PET) de la compañía Invista, Alemania. Preparado mezclando colorante y PET en un extrusor de doble husillo convencional.

Lote maestro MB3

- 25 1 % en peso de Silysia 310 de la compañía Fuji Silysia, JP, en PET. El pigmento (SiO₂) se agregó durante la transesterificación.

Materia prima R1

100 % en peso politereftalato de etileno RT49

Materia prima R2

- 30 Poliéster (= copolímeros de 78 % molar de tereftalato de etileno, 22 % molar de isoftalato de etileno). La temperatura de transición vítrea de poliéster I fue de aproximadamente 75 °C.

Ejemplo 1

Tal como se expuso antes, se fabricó una película ABC con un espesor de la capa de base de 12 µm y cuyos espesores de las capas externas A y C son cada uno de 2 µm.

Capa de cubierta A, sellable: 100 % de R2

- 35 Mezcla de materias primas de la capa de base B: 10 % de MB1 / 10 % de MB2 / 80 % de R1. La mezcla de materia prima de la capa de cubierta C: 10 % de MB3 / 90 % R1

Ejemplo 2

Tal como se indicó antes, se fabricó una película ABC con un espesor de la capa de base de 47 µm y capas de cubierta A (1 µm) y C (2 µm). La velocidad de producción fue de 100 m/min.

- 40 Capa de cubierta A: 2 % de MB3 / 98 % de R1

Mezcla de materias primas de capa de base B: 1,5 % de MB1 / 1,7 % de MB2 / 46,8 % de R1, 50 % de material reciclado del mismo tipo

Mezcla de materias primas de la capa de cubierta C: 5 % de MB3 / 95 % de R1

Ejemplo comparativo 1

ES 2 759 648 T3

Tal como se indicó antes, se fabricó una película ABC con un espesor de la capa de base de 6 µm y capas de cubierta A y C cada una con 5 µm.

Capa de cubierta A sellable A: 70 % de R2 / 15 % de MB1 / 15 % de MB2

Mezcla de materias primas de capa de base B: 100 % R1

5 Mezcla de materias primas de capa de cubierta C: 70 % de R1 / 15 % de MB1 / 15 % de MB2

Ejemplo comparativo 2

Tal como se usó antes se fabricó una película ABC con un espesor de la capa de base de 12 µm y capas de cubierta A y C cada una con 2 µm.

Capa de cubierta A sellable: 100 % de R2

10 Mezcla de materias primas de la capa de base B: 10 % de MB1 / 90 % de R1

Mezcla de materias primas de la capa de cubierta C: 10 % de MB3 / 90 % de R1

Las propiedades de las películas de los ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos 1 y 2 pueden tomarse de la tabla.

Tabla

Ejemplo	Módulo de elasticidad MD en N/mm ²	Módulo de elasticidad TD en N/mm ²	Encogimiento MD 200 °C %	Encogimiento TD 200 °C %	Ensayo de mancha aprobado si/no	Apariencia de oro después de metalización por un lado con Al
1	4200	5050	4,3	2,3	Si	bien
2	4140	4930	4,1	2,4	Si	bien
Ejemplo comparativo						
1	4320	5110	4,2	2,2	No	bien
2	4230	5070	4,3	2,2	Si	Mal, demasiado amarilla

15 Las películas tenían una seguridad de marcha que era comparable (cantidad de rupturas) con la de las películas libres de colorante de igual espesor y estructura de capas. Solamente en el ejemplo comparativo 1 se presentaron rupturas incrementadas. En la producción del ejemplo comparativo 1 ocurrieron además depósitos de color sobre los rodillos de estiramiento y la zona de los rodillos de extracción, así como en la zona del bastidor de fijación.

20 Todas las películas presentaron solamente un pico entre 400 y 470 nm y una transmitancia entre 420 y 480 nm entre 70 % y 25 %. Todas las películas a excepción del ejemplo comparativo 2 presentaron a 550 nm una transmitancia por debajo de 85 y > 40 %. El ejemplo comparativo 2 se encontró en 88,5 %.

REIVINDICACIONES

1. Película de poliéster orientada de modo biaxial **caracterizada porque**
- a) presenta una capa de base B que contiene un colorante amarillo y otro rojo,
 - b) a cada lado de la capa de base B presenta al menos una capa (A o C) que, con respecto al peso de esta capa A o C, contienen menos de 0,1 % en peso del colorante amarillo y menos de 0,1 % en peso del colorante rojo, y
 - c) presenta un máximo de absorción en el espectro de UV/Vis de entre 400 y 800 nm, que se encuentra entre 400 y 500 nm,
- en donde el colorante amarillo es un colorante de antraquinona y el colorante rojo es un colorante de perinona.
2. Película de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada porque** las capas A y C no tienen colorante amarillo ni rojo.
3. Película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** el colorante amarillo corresponde al CAS-Nº 4118-16-5 y el colorante rojo corresponde al CAS-Nº 20749-68-2.
4. Película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la fracción de los colorantes rojo y amarillo en la película se encuentra entre el 0,02 y el 10 % en peso.
5. Película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el poliéster de la película presenta unidades de tereftalato de etileno y/o 2,6-naftalato de etileno.
6. Película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** una capa externa de la película es capaz de sellarse.
7. Película de poliéster según la reivindicación 6, **caracterizada porque** la película externa capaz de sellarse presenta copoliéster con unidades de tereftalato de etileno e isoftalato de etileno.
8. Película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** al menos una capa externa de la película tiene agentes antibloqueo.
9. Película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** la película presenta una estructura de capas A-B-C.
10. Película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** A y C son las capas externas de la película y entre estas y la capa de base B se encuentra una o varias capas que contienen colorante y/o que están libres de colorante.
11. Uso de una película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de material de embalaje
12. Uso según la reivindicación 11 para la fabricación de una película de poliéster metalizada o de una lámina de metal.
13. Película metalizada de poliéster, fabricada usando una película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.
14. Lámina de metal fabricada usando una película de poliéster según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.

Figura 1

