

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 913**

51 Int. Cl.:

B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2014 PCT/GB2014/052890**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15049487**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2014 E 14772219 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3041677**

54 Título: **Películas de poliéster multicapa coextruidas que tienen estabilidad hidrolítica y resistencia a la delaminación mejorada**

30 Prioridad:

03.10.2013 GB 201317551

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

24.02.2021

73 Titular/es:

**DUPONT TEIJIN FILMS U.S. LIMITED
PARTNERSHIP (100.0%)
Chestnut Run Plaza 730, 974 Centre Road, P.O.
Box 2915
Wilmington, Delaware 19805, US**

72 Inventor/es:

**WRIGHT, TINA;
LITTLE, RACHEL;
BRENNAN, WILLIAM JAMES;
NELSON, ERIK JEVON;
HODGSON, MARK RUSSELL y
MANDOKORO, NORI**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 807 913 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

Películas de poliéster multicapa coextruidas que tienen estabilidad hidrolítica y resistencia a la delaminación mejorada

5 La presente invención se refiere a películas de poliéster coextruidas, a procesos para la producción de las mismas y a usos de las mismas.

10 Las propiedades mecánicas ventajosas, la estabilidad dimensional y las propiedades ópticas de las películas de poliéster son bien conocidas y se explotan en muchas áreas de la tecnología. Se han propuesto muchas adaptaciones de películas de poliéster para adaptar las propiedades de una película de poliéster a una aplicación particular. Sin embargo, a menudo se encuentra que una adaptación que mejora el rendimiento de una película de poliéster en un aspecto puede ser perjudicial para el rendimiento de la película en otro aspecto. Por ejemplo, una modificación para mejorar las propiedades ópticas de una película puede tener un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas de la película. Por consiguiente, a menudo es difícil obtener películas de poliéster que tengan una combinación adecuada de propiedades deseables.

20 Para mejorar el rendimiento de las películas de poliéster, se conoce el proporcionar películas multicapa que tengan propiedades complementarias para formar una estructura compuesta. En algunos casos, las películas multicapa pueden comprender dos o más películas del mismo tipo para mejorar la resistencia mecánica de la película o para intensificar otras propiedades funcionales de la película. Alternativamente, las películas multicapa pueden comprender dos o más películas de diferentes tipos, permitiendo de este modo que las propiedades de las diferentes películas de poliéster se realicen simultáneamente. Por ejemplo, se han usado películas de poliéster multicapa para mejorar las propiedades de manipulación de las películas de poliéster funcionales disponiendo una o más películas que tienen propiedades funcionales deseables sobre una película base que tiene propiedades mecánicas deseables. Las películas de poliéster laminadas pueden prepararse adecuadamente mediante técnicas de coextrusión, recubrimiento o laminación.

30 Sin embargo, una desventaja asociada con las películas de poliéster multicapa es que la adhesión entre capas puede ser insatisfactoria, lo que es un problema particular para las películas multicapa que contienen dos o más capas de diferentes tipos. La manipulación de la película, por ejemplo, enrollando o doblando, y/o la exposición de la película a la humedad u otras condiciones ambientales puede llevar a la delaminación de las capas de la película y a la pérdida de rendimiento.

35 Se ha propuesto el uso de adhesivos elastoméricos en una capa interpuesta para mejorar la adhesión entre las capas de películas poliméricas multicapa, por ejemplo, por la EP-A-2039507. Además, el uso de "capas de unión" intermedias en las que la capa intermedia comprende componentes presentes en cada una de sus capas adyacentes también ha demostrado que mejora la resistencia a la delaminación de una película multicapa que comprende capas distintas. Sin embargo, tales técnicas aumentan la complejidad del proceso de fabricación de la película y la capa intermedia puede interferir con las propiedades mecánicas y/u ópticas de la película laminada.

45 Es, por lo tanto, un objeto de esta invención proporcionar películas de poliéster multicapa que muestren una excelente estabilidad hidrolítica y una resistencia a la delaminación mejorada, particularmente a la vez que mantienen o mejoran la facilidad, eficiencia y economía de la fabricación de películas, y sin detrimento de las propiedades mecánicas y/u ópticas de la película. Es un objeto particular de esta invención proporcionar películas de poliéster multicapa que muestran una resistencia a la delaminación mejorada y una estabilidad hidrolítica excelente o mejorada en la exposición a la humedad u otras condiciones ambientales, particularmente en condiciones húmedas y/o temperaturas elevadas, y particularmente en exposición prolongada durante un período de tiempo prolongado.

50 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una película de poliéster orientada biaxialmente multicapa coextruida que comprende una capa de poliéster primaria y una capa de poliéster secundaria distinta adyacente a la capa de poliéster primaria, en donde la capa de poliéster primaria y la capa de poliéster secundaria comprenden un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado, en donde el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, y en donde dicho éster de glicidilo está presente en la forma de su producto de la reacción con por lo menos algunos de los grupos terminales del poliéster.

60 Sin estar ligados a la teoría, se cree que el éster de glicidilo usado en la presente invención actúa como un taponador de grupo final para el poliéster reaccionando con los grupos terminales carboxilo y/o hidroxilo del poliéster, y se cree que la reacción predominante es con los grupos terminales carboxilo. El éster de glicidilo está actuando como un estabilizador de la hidrólisis. Se sabe que se cree que los grupos terminales de carboxilo participan en los mecanismos que llevan a la degradación hidrolítica de las películas de poliéster, incluyendo el tereftalato de polietileno (PET). Los inventores no conocen ningún estudio anterior sobre el papel de los ésteres de glicidilo en el aumento de la resistencia a la delaminación de una película de poliéster multicapa.

65 Los presentes inventores han descubierto que el uso de ésteres de glicidilo es particularmente beneficioso

para inhibir la delaminación de películas coextruidas en las que las capas adyacentes de la película tienen una composición diferente. Cualquier efecto es menos significativo en el caso en el que una película comprende capas adyacentes de composición idéntica. Además, los presentes inventores han descubierto que es esencial que se incorpore un éster de glicidilo en ambas capas adyacentes. No se observa que la inclusión de un componente de éster de glicidilo en solo una de las dos capas de película coextruidas adyacentes proporcione ningún beneficio significativo en comparación con una película correspondiente que no contiene ningún componente de éster de glicidilo en ninguna de las capas.

Las referencias en la presente a que la capa de poliéster secundaria es "distinta" se interpretará en el sentido de que la capa de poliéster secundaria tiene una composición diferente a la capa de poliéster primaria. La diferencia en la composición puede deberse a la composición química del propio poliéster y/o debido a la presencia de aditivos como rellenos, absorbentes de UV, pigmentos y/o antioxidantes.

La película de poliéster es una película o lámina autoportante por lo que se entiende una película o lámina capaz de existir independientemente en ausencia de una base de soporte. Las capas de poliéster primarias y secundarias tomadas juntas tienen preferiblemente un espesor en el intervalo de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 500 µm, preferiblemente no más de aproximadamente 350 µm y más preferiblemente no más de aproximadamente 250 µm, y preferiblemente por lo menos aproximadamente 12 µm, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 25 µm, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 50 µm y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 75 µm, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 75 µm a aproximadamente 250 µm.

El poliéster de por lo menos una, y preferiblemente ambas, de dichas capas de poliéster primaria y secundaria de la película coextruida es preferiblemente tereftalato de polietileno, que opcionalmente puede contener cantidades relativamente menores de uno o más residuos derivados de otros ácidos dicarboxílicos y/o dioles. Otros ácidos dicarboxílicos incluyen ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido 1,4-, 2,5-, 2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido hexahidro-tereftálico, ácido 1,10-decanedicarboxílico y ácidos dicarboxílicos alifáticos y ácidos de fórmula general $C_nH_{2n}(COOH)_2$ en donde n es de 2 a 8 como ácido succínico, ácido glutárico, ácido sebáico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico o ácido pimélico. Otros dioles incluyen glicoles alifáticos y cicloalifáticos como 1, 4-ciclohexanodimetanol. Preferiblemente, el tereftalato de polietileno contiene solo un ácido dicarboxílico, es decir, ácido tereftálico. Preferiblemente, el tereftalato de polietileno contiene solo un glicol, es decir, etilenglicol. El poliéster es el componente principal de las capas de poliéster primaria y secundaria, y constituye independientemente por lo menos el 50%, preferiblemente por lo menos el 65%, y preferiblemente por lo menos el 80% en peso del peso total de cada una de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película coextruida. El poliéster puede constituir por lo menos el 85%, por lo menos el 90% o por lo menos el 95% en peso del peso total de la capa primaria y/o la capa secundaria de la película coextruida.

La viscosidad intrínseca del poliéster a partir del cual se fabrica por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria es preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,60, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,65, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,70, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,75 y preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,80. Preferiblemente, ambas capas de poliéster primaria y secundaria se fabrican a partir de un poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de por lo menos aproximadamente 0,60, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,65, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,70, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,75 y preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,80. Preferiblemente, la viscosidad intrínseca del poliéster no es de más de 0,85, preferiblemente no más de 0,83. Preferiblemente, la viscosidad intrínseca del poliéster es de por lo menos 0,61. El uso de poliésteres con una viscosidad intrínseca relativamente más alta proporciona una estabilidad de hidrólisis mejorada, aunque una viscosidad demasiado alta puede llevar a dificultades en la fabricación de películas y/o requerir un equipo de formación de película especializado más robusto. Por ejemplo, aumentar la viscosidad demasiado puede significar que es apropiado reducir la producción (es decir, reducir la cantidad de PET extruido por unidad de tiempo, lo que lleva a un proceso menos económico) o aumentar la temperatura de extrusión para reducir la viscosidad de la fusión (que a su vez puede llevar a la degradación térmica del polímero y la pérdida de las propiedades asociadas) para lograr una producción estable de película.

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

La viscosidad intrínseca de por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria es preferiblemente de por lo menos 0,65, preferiblemente de por lo menos 0,7, y en una realización en el intervalo de aproximadamente 0,65 a aproximadamente 0,75.

El poliéster de por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria muestra preferiblemente

un pico de alta temperatura endotérmico a una temperatura de (A)° C y un pico de baja temperatura endotérmico a una temperatura de (B)° C, ambos picos midiéndose mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde el valor de (A-B) está en el intervalo de 15° C a 50° C, preferiblemente en el intervalo de 15° C a 45° C, más preferiblemente en el intervalo de 15° C a 40° C, y en una realización en el intervalo de 20° C a 40° C, y esta característica puede lograrse como se divulga en la presente mediante el control de la temperatura de fijación por calor para el poliéster particular que se está usando. La ventaja de mostrar valores (A-B) dentro de los intervalos divulgados en la presente es que se obtiene una mejora sorprendente en la estabilidad hidrolítica.

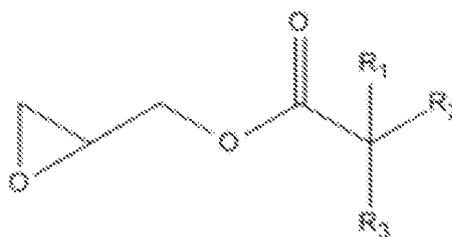
Puede usarse un único éster de glicidilo en cada una de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película coextruida, y en tales realizaciones, el único éster de glicidilo usado en cada una de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película coextruida es preferiblemente el mismo. Sin embargo, en una realización preferida, se usa una mezcla de ésteres de glicidilo en una o ambas capas de poliéster primaria y secundaria de la película coextruida. Aún más preferiblemente, se usa la misma mezcla de ésteres de glicidilo en cada una de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película coextruida. Como se usa en la presente, se entiende que el término "el éster de glicidilo" se refiere al "componente del éster de glicidilo", y por tanto abarca realizaciones en las que se usa un único éster de glicidilo y aquellas en las que se usa una mezcla de diferentes ésteres de glicidilo.

Los ésteres de glicidilo descritos en la presente se usan preferiblemente de acuerdo con la invención en ausencia de otros estabilizadores de la hidrólisis (es decir, en ausencia de un estabilizador de hidrólisis que no sea un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado) y en una realización en ausencia de compuestos de éter de glicidilo, particularmente compuestos de éter de di- o poliglicidilo.

Los ésteres de glicidilo adecuados son aquellos derivados de ácidos monocarboxílicos ramificados que tienen de 5 a 50 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 11 átomos de carbono, y en una realización tiene 10 átomos de carbono. El ácido monocarboxílico está preferiblemente saturado, es decir, los enlaces carbono-carbono en la molécula son todos enlaces simples. Los ácidos monocarboxílicos ramificados particularmente preferidos incluyen aquellos en los que el átomo de carbono adyacente al grupo de ácido carboxílico (en lo sucesivo referido como el átomo de "carbono α ") es un átomo de carbono terciario, es decir, está unido mediante tres enlaces simples carbono-carbono a tres átomos de carbono distintos del átomo de carbono del grupo de ácido carboxílico, y cada uno de dichos tres átomos de carbono puede ser parte de un grupo alquileo o un grupo alquilo. El ácido monocarboxílico es preferiblemente un material sintético, es decir se fabrica mediante síntesis orgánica que comprende por lo menos un paso sintético de acuerdo con procedimientos convencionales (ver, por ejemplo, la WO-01/56966-A1), en lugar de un material de origen natural (como un ácido graso) que puede requerir aislamiento de una sustancia de origen natural.

Los ésteres de glicidilo pueden fabricarse fácilmente mediante la reacción conocida de epiclorhidrina con el ácido monocarboxílico ramificado deseado. La reacción puede realizarse usando catalizadores ácidos o básicos convencionales, como carboxilatos de metales alcalinos y haluros de amonio cuaternario, típicamente a temperaturas elevadas (son típicas las temperaturas en el intervalo de 50 a 120° C).

Los ésteres de glicidilo preferidos incluyen aquellos que tienen la fórmula (I):



(I)

en donde:

R¹ y R² se seleccionan independientemente de alquilo,
R³ se selecciona de hidrógeno y alquilo, y preferiblemente de alquilo; y
en donde el número total de átomos de carbono en los grupos R¹, R² y R³ es de 3 a 48, preferiblemente de 3 a 23, preferiblemente de 3 a 13, preferiblemente de 6 a 10, preferiblemente de 7 a 9, y en una realización es 8.

En realizaciones preferidas, por lo menos uno de R¹ y R² es metilo. Más preferiblemente, R¹ es metilo y R² es un grupo alquilo que comprende por lo menos 2 átomos de carbono.

5 En realizaciones preferidas, puede usarse una mezcla de ésteres de glicidilo en una o ambas (y preferiblemente ambas) capas de poliéster primaria y secundaria de la película coextruida, en donde cada uno de los ésteres de glicidilo se selecciona independientemente de acuerdo con la fórmula (I), y preferiblemente de tal manera que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R¹, R² y R³ en cada éster de glicidilo de la mezcla sea el mismo.

10 En realizaciones preferidas, R¹ es metilo, y R² y R³ se seleccionan independientemente de grupos alquilo de tal manera que el número total de átomos de carbono en R² y R³ es de 2 a 47, preferiblemente de 2 a 22, preferiblemente de 2 a 12, preferiblemente de 5 a 9, preferiblemente de 6 a 8, y en una realización, el número total de átomos de carbono en R² y R³ es 7. En realizaciones adicionales, se usa una mezcla de estos ésteres de glicidilo preferidos, preferiblemente de tal manera que el número total de átomos de carbono en los grupos alquilo R¹, R² y R³ en cada componente de la mezcla sea igual.

15 Como se usa en la presente, el término "alquilo" se refiere preferiblemente a un grupo hidrocarbonado acíclico de cadena lineal no sustituido de fórmula [-C_nH_{2n+1}].

20 Los ésteres de glicidilo descritos anteriormente incluyen compuestos quirales. Los ésteres de glicidilo quirales pueden estar presentes como enantiómeros o como una mezcla de enantiómeros. Generalmente, cualquier éster de glicidilo quiral estará presente como una mezcla racémica.

25 El éster de glicidilo o la mezcla de ésteres de glicidilo usados en la capa primaria y/o secundaria de la película coextruida tiene preferiblemente una viscosidad de menos de 100 mPa.s, preferiblemente menos de 50 mPa.s, preferiblemente menos de 25 mPa.s a 20° C, medido de acuerdo con ASTM D445.

30 Los ésteres de glicidilo usados en la presente invención reaccionan con el poliéster a temperaturas elevadas, típicamente entre aproximadamente 160° C y 300° C, y lo hacen con tiempos de reacción rápidos, típicamente mucho menos de 1 segundo a 290° C. La reacción es una adición de apertura de anillo de los grupos terminales carboxilo o hidroxilo del poliéster al anillo de oxirano del éster de glicidilo y continúa con la eliminación cero de subproductos, tanto durante la fabricación del poliéster modificado como durante la fabricación y uso posteriores de la película de poliéster.

35 El componente de éster de glicidilo puede introducirse en varias etapas durante el proceso de elaboración de la película, concretamente:

40 1. Al añadir el éster de glicidilo durante la fabricación del poliéster a partir de sus monómeros. El éster de glicidilo se añade preferiblemente al final del proceso de polimerización, inmediatamente antes de la extrusión del poliéster en sedimentos. En una realización, el poliéster modificado puede tratarse adicionalmente mediante polimerización en estado sólido para aumentar el IV a un valor deseado.

45 2. Al hacer reaccionar el éster de glicidilo con sedimentos de poliéster fuera de línea fundiendo los sedimentos, mezclando la masa fundida con el aditivo, y luego volviendo a extruir el poliéster modificado en sedimentos.

50 3. Al añadir el éster de glicidilo (típicamente como un líquido) a los sedimentos de poliéster antes o durante la introducción del poliéster en la extrusora usada en el proceso de fabricación de la película (por ejemplo, añadiendo el éster de glicidilo al poliéster en la tolva de la extrusora). El éster de glicidilo y el poliéster reaccionan en la extrusora a medida que se extruye la mezcla. Preferiblemente se usa una extrusora de doble tornillo.

55 4. Al inyectar el éster de glicidilo (típicamente como un líquido) en el poliéster fundido durante el proceso de extrusión (es decir, una vez que el poliéster está en estado fundido dentro de la extrusora, típicamente una extrusora de doble tornillo, y típicamente después de que el poliéster haya pasado cualquier zona de desvolatilización) pero antes de que el poliéster se convierta en una película.

60 5. Al añadir el éster de glicidilo durante la fabricación del poliéster a partir de sus monómeros, en donde el poliéster se extruye directamente en una película. El éster de glicidilo se añade preferiblemente a la masa fundida de poliéster al final del proceso de polimerización, inmediatamente antes de la extrusión del poliéster en una película.

65 El éster de glicidilo se introduce preferiblemente a través de una de las rutas (2) a (5) anteriores, preferiblemente a través de la ruta (4) o (5). En una realización, se produce una mezcla básica añadiendo una cantidad en exceso de éster de glicidilo, con respecto a la cantidad deseada en la película final, y esto es de particular utilidad para la ruta (2).

Se observa un rendimiento del producto sorprendentemente mejorado usando la ruta del proceso (4), y en particular las películas fabricadas por esta ruta demuestran una estabilidad de hidrólisis mejorada, con respecto a las películas fabricadas usando la tecnología de mezcla básica con la ruta (2) anterior. Se cree que la adición relativamente tardía de éster de glicidilo al poliéster en el proceso de extrusión minimiza el aumento de los grupos

terminales de carboxilo provocados por la degradación térmica durante la fabricación de la película. Además, la ventaja de la ruta (4) sobre la ruta de mezcla básica es, por ejemplo, que permite un mayor uso de la película de recuperación (es decir, la película de desecho del proceso de fabricación de película, por ejemplo, como resultado del "recorte de bordes" que se realiza típicamente después de la etapa stenter para proporcionar una película de una anchura uniforme). El poliéster recuperado tiene generalmente una viscosidad intrínseca más baja, y una concentración más alta de grupos terminales de carboxilo, que el chip de poliéster virgen y la adición relativamente tardía del éster de glicidilo permite que se modifiquen los grupos terminales de poliéster virgen y de recuperación. La capacidad de usar niveles más altos de recuperación a la vez que se proporciona una estabilidad de hidrólisis mejorada es una ventaja particular de la presente invención.

El proceso de extrusión directa de la ruta (5) es referido en la presente como "producción de película de polimerización acoplada" o "producción de película de polimerización acoplada estrechamente". Este proceso prescinde del paso intermedio de peletización y es particularmente ventajoso. Puede manejarse un proceso de acoplamiento cerrado con una disposición de mezcla estática o dinámica entre el reactor de polimerización y el troquel de la película, en donde la mezcla se efectúa después de la adición del éster de glicidilo. Los sistemas de mezcla estáticos y dinámicos son convencionales en la técnica. En una disposición de mezcla estática, la disposición de elementos no móviles mezcla continuamente los materiales a medida que la corriente de fusión fluye a través del mezclador. Los sistemas de mezcla dinámica adecuados incluyen extrusoras u otros sistemas de tornillo de Arquímedes. En una realización preferida de la presente invención, el proceso de acoplamiento cerrado se maneja con una disposición de mezcla estática, y se ha observado sorprendentemente que puede obtenerse una mezcla suficiente para lograr los beneficios de la invención solo con una disposición de mezcla estática. Es sorprendente que un proceso de acoplamiento cerrado aplicado a este sistema sea capaz de prescindir de la mezcla dinámica sin perjudicar las propiedades finales de la película. En el proceso de acoplamiento cerrado, puede evitarse, y preferiblemente se evita, un paso intermedio de polimerización en estado sólido. El proceso de acoplamiento cerrado reduce la cantidad de agua presente en el polímero, evitando de este modo la necesidad de un paso de secado antes de la formación de la película, y también reduciendo las reacciones secundarias entre el agua y el éster de glicidilo. El contenido reducido de agua permite prescindir del paso de polimerización en estado sólido que interviene, y permite que la película de poliéster tolere un contenido de grupo terminal de carboxilo más alto sin pérdida de estabilidad hidrolítica. Por tanto, en esta realización, el contenido del grupo terminal de carboxilo está típicamente en el intervalo de aproximadamente 15×10^{-6} a aproximadamente 50×10^{-6} milliequivalentes/g (meq/g), más típicamente de aproximadamente 20×10^{-6} a aproximadamente 40×10^{-6} meq/g, mientras que un proceso SSP típico reduce el contenido del grupo final de carboxilo a menos de aproximadamente 15×10^{-6} meq/g, y típicamente aproximadamente 10×10^{-6} meq/g. El contenido de carboxilo se determina mediante titulación con hidróxido de sodio después de la disolución del polímero en alcohol bencílico caliente.

En realizaciones preferidas, por lo menos una, y preferiblemente ambas, de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película comprenden además por lo menos un catión metálico seleccionado del grupo que consiste de cationes metálicos del Grupo I y del Grupo II.

Preferiblemente, la reacción del éster de glicidilo con el poliéster de por lo menos una, y preferiblemente ambas, de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película se lleva a cabo en presencia de por lo menos un catión metálico seleccionado del grupo que consiste de cationes metálicos del Grupo I y del Grupo II.

Los cationes metálicos están adecuadamente presentes en por lo menos una, y preferiblemente en ambas, de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película en una cantidad suficiente para catalizar la reacción entre el estabilizador de hidrólisis y por lo menos algunos de los grupos terminales del poliéster.

En una realización preferida, la cantidad de catión metálico presente en por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película, y/o presente en la mezcla de la reacción durante la reacción del estabilizador de hidrólisis con los grupos terminales del poliéster de por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria de la película, es por lo menos 10 ppm, preferiblemente por lo menos 15 ppm, por lo menos 40 ppm, preferiblemente por lo menos 45 ppm, preferiblemente por lo menos 65 ppm, preferiblemente por lo menos 80 ppm, y preferiblemente por lo menos 1000 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster. Preferiblemente, la cantidad del catión metálico no es de más de aproximadamente 1000 ppm, preferiblemente no más de aproximadamente 500 ppm, preferiblemente no más de aproximadamente 275 ppm, típicamente no más de aproximadamente 200 ppm, y en una realización no más de aproximadamente 150 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster. Preferiblemente, la cantidad de catión metálico están en el intervalo de 45 ppm a 500 ppm, más preferiblemente de 65 ppm a 275 ppm, más preferiblemente de 100 ppm a 200 ppm en peso, con respecto a la cantidad de poliéster.

Como se usa en la presente, los términos "Grupo I" y "Grupo II" tienen su significado químico convencional y se refieren a los Grupos correspondientes en la tabla periódica. En una realización preferida, los cationes metálicos se seleccionan de cationes metálicos del Grupo I, preferiblemente seleccionados de sodio y potasio, y lo más preferible sodio.

El efecto catalítico del catión del Grupo I o del Grupo II no depende del anión asociado y, por lo tanto, puede usarse cualquier contraión apropiado. En una realización, el anión puede seleccionarse de hidróxido, poliacrilato, carbonato de hidrógeno, carboxilato, cloruro, acetato, formiato y nitrato. En una realización preferida, el anión se selecciona de hidróxido o poliacrilato. Los poliacrilatos adecuados incluyen aquellos que tienen un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000.

Los cationes metálicos pueden añadirse al poliéster o sus monómeros antes de o simultáneamente con la adición del éster de glicidilo. Alternativamente, los cationes metálicos pueden añadirse al éster de glicidilo antes de o simultáneamente con la adición de dicho éster de glicidilo al poliéster o sus monómeros. Preferiblemente, los cationes metálicos se añaden al poliéster o sus monómeros, y preferiblemente antes de la adición al mismo del éster de glicidilo. En una realización preferida, los cationes metálicos se añaden al comienzo de la reacción de polimerización para preparar el poliéster.

En una realización preferida, la capa de poliéster primaria es ópticamente transparente o translúcida. Como se usa en la presente, el término "ópticamente transparente" se refiere a una capa que proporciona un porcentaje de luz dispersa en el intervalo de longitud de onda visible de no más del 30%, preferiblemente no más del 15%, preferiblemente no más del 10%, preferiblemente no más de 6%, más preferiblemente no más del 3,5% y particularmente no más del 1,5%, y/o una transmisión luminosa total (TLT) para la luz en la región visible (400 nm a 700 nm) de por lo menos el 80%, preferiblemente por lo menos el 85%, más preferiblemente por lo menos aproximadamente el 90%. Preferiblemente, una capa ópticamente transparente cumple ambos criterios. Como se usa en la presente, el término "translúcido" se refiere a una capa que tiene un TLT de por lo menos el 50%, preferiblemente por lo menos el 60% y preferiblemente por lo menos el 70%.

En una realización preferida, la capa de poliéster secundaria comprende un material de relleno particulado. Los rellenos particulados son útiles para mejorar las propiedades de manipulación y capacidad de enrollado de las películas de poliésteres durante la fabricación. En el contexto de la presente invención, el relleno particulado se usa principalmente para modular las propiedades ópticas de la capa de poliéster secundaria. El relleno particulado puede ser, por ejemplo, un relleno inorgánico particulado, por ejemplo óxidos metálicos o metaloides, como alúmina, titania, talco y sílice (especialmente sílice precipitada o diatomeas y geles de sílice), arcilla de porcelana calcinada y sales de metales alcalinos (como los carbonatos y sulfatos de calcio y bario). Cualquier relleno inorgánico presente debe estar finamente dividido, y el diámetro mediano distribuido en volumen de las partículas (diámetro esférico equivalente correspondiente al 50% del volumen de todas las partículas, leído en la curva de distribución acumulativa que relaciona el % de volumen con el diámetro de las partículas, a menudo referido como el valor "D(v,0.5)") del mismo está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5 μm , más preferiblemente de 0,05 a 1,5 μm , y particularmente de 0,15 a 1,2 μm . Preferiblemente, por lo menos el 90%, más preferiblemente por lo menos el 95% en volumen de las partículas de relleno inorgánicas están dentro del intervalo del diámetro mediano distribuido en volumen de las partículas $\pm 0,8 \mu\text{m}$, y particularmente $\pm 0,5 \mu\text{m}$. El tamaño de partícula de las partículas de relleno puede medirse mediante microscopio electrónico, contador de rejillas, análisis de sedimentación y dispersión de luz estática o dinámica. Se prefieren las técnicas basadas en la difracción de luz láser. El tamaño de partícula mediano puede determinarse trazando una curva de distribución acumulativa que represente el porcentaje de volumen de partículas por debajo de los tamaños de partícula elegidos y midiendo el percentil 50.

La cantidad de relleno particulado incorporado en la capa de poliéster secundaria está adecuadamente en el intervalo del 0,3 al 30% en peso, en base al peso de poliéster en la capa.

En una realización preferida, el relleno particulado se usa como agente opacificante para aumentar la opacidad de la capa de poliéster secundaria, de tal manera que una capa de poliéster secundaria opaca muestra preferiblemente una Densidad Óptica de Transmisión (TOD) de por lo menos 0,3, preferiblemente por lo menos 0,4, preferiblemente por lo menos 0,5, preferiblemente por lo menos 0,6, preferiblemente por lo menos 0,7, preferiblemente por lo menos 1,0 y preferiblemente por lo menos 1,5, y en una realización preferiblemente por lo menos 2,0, preferiblemente por lo menos 3,0, y preferiblemente por lo menos 4,0. En algunas realizaciones, el relleno particulado se selecciona de tal manera que la capa de poliéster secundaria sea blanca, gris o negra.

En una realización preferida, el relleno particulado se selecciona de tal manera que la capa de poliéster secundaria sea una capa blanca opaca. Las películas de acuerdo con esta realización de la invención muestran preferiblemente un TOD en el intervalo de por lo menos aproximadamente 0,3, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,4, preferiblemente por lo menos 0,5, preferiblemente por lo menos 0,6, preferiblemente por lo menos 0,7 y típicamente no más de aproximadamente 1,75. Los rellenos particulados preferidos que tienen un efecto blanqueador incluyen rellenos inorgánicos particulados, preferiblemente dióxido de titanio y/o sulfato de bario. En una realización preferida, el relleno inorgánico particulado en la capa de poliéster secundaria es sulfato de bario solo. En el caso de una capa de poliéster secundaria blanca, la cantidad de relleno incorporado en la capa de poliéster secundaria está típicamente en el intervalo de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 30% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 5% en peso, y preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 20% en peso. En una realización preferida, el relleno está presente en una cantidad de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 25% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente el 15% a

aproximadamente el 20% en peso, en base al peso de poliéster en la capa, y estos intervalos son particularmente adecuados para sulfato de bario como agente opacificante. En una realización preferida adicional, el relleno está presente en una cantidad de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 10% al 20% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 15%, más preferiblemente de aproximadamente el 12% a aproximadamente el 15% en peso, en base al peso de poliéster en la capa, y estos intervalos son particularmente adecuados para el dióxido de titanio como agente opacificante. Una película blanca muestra preferiblemente un índice de blancura, medido como se describe en la presente, en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 unidades.

En una realización alternativa, el relleno particulado se selecciona de tal manera que la capa de poliéster secundaria sea una capa gris o negra opaca. Las películas de acuerdo con esta realización de la invención muestran típicamente un TOD de por lo menos 2,0, más típicamente por lo menos 3,0, más típicamente por lo menos 4,0. Los rellenos particulados preferidos que tienen una capa de efecto de oscurecimiento incluyen el negro de humo y los rellenos metálicos, como polvo de aluminio. El negro de humo es un agente opacificante preferido. En el caso de una capa de poliéster secundaria negra o gris, la cantidad de relleno incorporada en la capa de poliéster secundaria está típicamente en el intervalo de aproximadamente el 0,3% a aproximadamente el 10% en peso, preferiblemente del 0,5% al 7% en peso, particularmente del 1% al 5% en peso, y especialmente del 2% al 4% en peso, en base al peso del poliéster en la capa. El agente opacificante adecuadamente tiene un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,01 a 1,5 μm , particularmente de 0,02 a 0,05 μm .

En una realización adicional, la capa de poliéster secundaria puede comprender una combinación de rellenos particulados que tienen un efecto blanqueador con rellenos particulados que tienen un efecto de oscurecimiento. Los rellenos adecuados son como se ha descrito anteriormente, y la cantidad total de rellenos en la capa secundaria está preferiblemente en el intervalo del 1% al 30% en peso, preferiblemente del 2% al 25% en peso, y más preferiblemente del 5% al 20% en peso, en base al peso del poliéster en la capa. Las películas de acuerdo con esta realización de la invención muestran típicamente un TOD de por lo menos 1,0, más preferiblemente por lo menos 2,0 y más preferiblemente por lo menos 3,0.

En las realizaciones de la invención donde la capa de poliéster secundaria contiene un relleno particulado, la capa de poliéster primaria puede estar libre de relleno particulado o puede contener el mismo tipo o uno diferente de relleno particulado al de la capa de poliéster secundaria y/o puede contener la misma o diferente cantidad de relleno particulado que la capa de poliéster secundaria. Preferiblemente, cuando la capa de poliéster secundaria contiene un relleno particulado, la capa de poliéster primaria está libre de relleno particulado o contiene relleno particulado solo en cantidades menores, por ejemplo no más del 2,5% en peso, preferiblemente no más del 2% en peso, preferiblemente no más del 1% en peso, más preferiblemente no más del 0,6% en peso, y en una realización no más de aproximadamente el 0,3% en peso, en base al peso del poliéster en la capa. Preferiblemente, la cantidad de relleno particulado en la capa de poliéster primaria es menor que la cantidad de relleno particulado en la capa de poliéster secundaria. Por ejemplo, la cantidad de relleno en la capa de poliéster primaria es adecuadamente inferior al 50%, más preferiblemente inferior al 20% y lo más preferible inferior al 10% en peso de la cantidad de relleno particulado en la capa de poliéster secundaria. Los rellenos particulados adecuados, cuando los hay, pueden seleccionarse de los rellenos particulados descritos anteriormente. El relleno particulado en la capa primaria puede derivarse del relleno añadido en el polímero formador de capa de una manera convencional, o puede derivarse del uso de una película de recuperación. En la presente invención, la recuperación se añade opcionalmente a la capa primaria (pero preferiblemente no a la capa secundaria) y preferiblemente en una cantidad de hasta aproximadamente el 45%, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 40%, en peso de la capa primaria.

En una realización preferida, la capa de poliéster secundaria contiene un relleno particulado, y la capa de poliéster primaria es ópticamente transparente o translúcida y está libre de relleno particulado o contiene relleno particulado solo en cantidades pequeñas como se ha descrito anteriormente.

En una realización preferida adicional, la capa de poliéster secundaria contiene un relleno particulado y es opaca (preferiblemente una capa opaca blanca), y la capa de poliéster primaria es ópticamente transparente o translúcida y está libre de relleno particulado o contiene relleno particulado solo en pequeñas cantidades como se ha descrito anteriormente.

En una realización preferida adicional, la capa de poliéster secundaria contiene un relleno particulado seleccionado de dióxido de titanio y/o sulfato de bario y es una capa opaca blanca, y la capa de poliéster primaria es ópticamente transparente o translúcida y está libre de relleno particulado o contiene relleno particulado solo en cantidades menores como se ha descrito anteriormente.

En una realización preferida adicional, el poliéster secundario contiene un relleno particulado (preferiblemente un relleno particulado inorgánico, preferiblemente dióxido de titanio y/o sulfato de bario) en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 30% en peso, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 5% en peso, preferiblemente del 10% al 20% en peso, en base al peso de poliéster en la

capa, como se ha descrito en la presente anteriormente, y la capa de poliéster primaria es opcionalmente transparente o translúcida y está libre de relleno particulado o contiene relleno particulado solo en cantidades menores como se ha descrito anteriormente.

5 En las realizaciones preferidas de la invención donde la capa de poliéster primaria es ópticamente transparente o translúcida, cualquier relleno en la capa primaria tiene principalmente el propósito de mejorar la manipulación de la película y está presente solo en cantidades pequeñas como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, la presencia de materiales de relleno particulado mejora la capacidad de enrollado de la película (es decir, la ausencia de bloqueo o adherencia cuando se enrolla la película), sin una reducción inaceptable de la turbidez u
10 otras propiedades ópticas de la capa primaria. Los materiales de relleno particulados preferidos para su uso en la capa primaria ópticamente transparente o translúcida incluyen dióxido de titanio, sílice y/o talco, preferiblemente dióxido de titanio y/o sílice. Cuando están presentes, tales rellenos se usan típicamente solo en pequeñas cantidades, generalmente de tal manera que el peso total del relleno no sea más de aproximadamente el 2,5%, preferiblemente no más de aproximadamente el 2,0%, preferiblemente no más de aproximadamente el 1,0%, más
15 típicamente no más de aproximadamente el 0,6% y preferiblemente no más de aproximadamente el 0,3% en peso, en base al peso del poliéster en la capa.

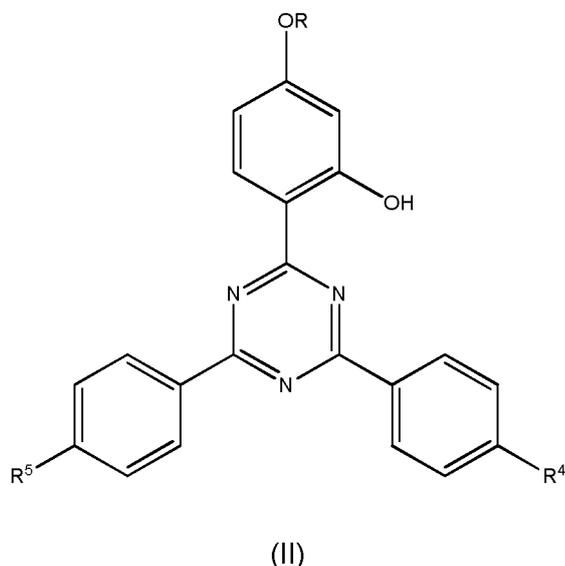
En las realizaciones preferidas de la invención donde la capa de poliéster secundaria contiene un relleno particulado y la capa de poliéster primaria no tiene relleno particulado o contiene rellenos particulados solo en cantidades menores como se ha descrito anteriormente, las capas de poliéster primaria y secundaria pueden contener el mismo material de poliéster, y preferiblemente lo hacen. Por tanto, las capas de poliéster primaria y secundaria son preferiblemente distintas debido a la cantidad de relleno particulado en cada capa. Más preferiblemente las capas de poliéster primaria y secundaria contienen el mismo material de poliéster y son distintas debido a tanto la cantidad como al tipo de relleno particulado en cada capa.

25 La capa de poliéster primaria representa preferiblemente más del 50%, preferiblemente por lo menos el 60%, más preferiblemente por lo menos el 70% y preferiblemente de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 95% del espesor total de las capas de poliéster primaria y secundaria. Por tanto, la capa de poliéster secundaria representa preferiblemente menos del 50%, preferiblemente no más del 40%, más preferiblemente no más del 30% y más preferiblemente no más del 25%, y preferiblemente por lo menos el 5%, más preferiblemente por lo menos el 10%, y preferiblemente de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 25% del espesor total de las capas de poliéster primaria y secundaria. Estas proporciones de espesor se aplican particularmente a las realizaciones preferidas de la invención en las que la capa de poliéster secundaria contiene un relleno particulado y la capa de poliéster primaria no tiene relleno particulado o contiene cualquier relleno particulado solo en cantidades pequeñas como se ha descrito anteriormente. De esta manera, las propiedades ópticas beneficiosas de una capa de poliéster secundaria que contiene un material de relleno particulado pueden obtenerse sin el costo de proporcionar relleno en todo el espesor de la película, mientras que la capa de poliéster primario proporciona a la película la resistencia mecánica necesaria.

40 Las capas de poliéster primaria y/o secundaria comprenden opcionalmente un absorbente de UV, y preferiblemente por lo menos una de las capas primaria y secundaria comprende un absorbente de UV. Preferiblemente por lo menos la capa secundaria comprende un absorbente de UV. Los compuestos adecuados para su uso como absorbentes de UV tienen un coeficiente de extinción mucho más alto que el del poliéster, de tal manera que la mayor parte de la luz UV incidente es absorbida por el absorbente de UV en lugar de por el poliéster.
45 El absorbente de UV generalmente disipa la energía absorbida como calor, evitando de este modo la degradación de la cadena polimérica. Típicamente, el absorbente de UV es un absorbente de UV orgánico, y los ejemplos adecuados incluyen los divulgados en Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera edición, John Wiley & Sons, Volumen 23, páginas 615 a 627. Ejemplos particulares de absorbentes de UV incluyen benzofenonas, benzotriazoles (US 4.684.679, US 4.812.498 y US 4.681.905), benzoxazinonas (US 4.446.262, US 5.251.064 y US 5.264.539) y triazinas (US 3.244.708, US 3.843.371, US 4.619.956, US 5.288.778 y WO 94/05645). El absorbente de UV puede incorporarse a la película de acuerdo con uno de los métodos descritos en la presente. En una realización, el absorbente de UV puede incorporarse químicamente en la cadena de poliéster. La EP-A-0006686, EP-A-0031202, EP-A-0031203 y EP-A-0076582, por ejemplo, describen la incorporación de una benzofenona en la cadena de poliéster. En una realización particularmente preferida, la estabilidad de UV mejorada en la presente invención se proporciona por triazinas, más preferiblemente hidroxifeniltriazinazinas, y particularmente los compuestos de hidroxifeniltriaзина con fórmula (II):

60

65



25

30

donde R es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₂-C₆ sustituido por halógeno o por alcoxi C₁-C₁₂, o es bencilo y R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, alcoxi o fenilo. R es preferiblemente alquilo C₁-C₁₂ o bencilo, más preferiblemente alquilo C₃-C₆, y en particular hexilo. R⁴ y R⁵ son preferiblemente hidrógeno. Un absorbente de UV especialmente preferido es el 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexil)oxi-fenol, que está disponible comercialmente como Tinuvin™ 1577 de BASF, y que es un compuesto de fórmula (II) anterior, en donde R es C₆H₁₃ y R⁴ y R⁵ son ambos H. Un absorbente de UV adicional especialmente preferido es la 2-(2'-hidroxifenil)-4,6-difenil triazina que está disponible comercialmente como Tinuvin™ 1600 de BASF, y que es un triazina de la fórmula (II) anterior, en donde R es CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, R⁴ es fenilo y R⁵ es hidrógeno.

35

La cantidad de absorbente de UV en la capa de poliéster primaria y/o secundaria está preferiblemente en el intervalo del 0,1% al 10%, más preferiblemente del 0,2% al 7%, más preferiblemente del 0,6% al 4%, particularmente del 0,8% al 2%, y especialmente del 0,9% al 1,2% en peso, con respecto al peso total de la capa.

40

45

50

55

La capa de poliéster primaria y/o secundaria de la película puede comprender opcionalmente un antioxidante. Puede usarse una variedad de antioxidantes, como los antioxidantes que funcionan atrapando radicales o descomponiendo peróxido. Los antioxidantes que atrapan radicales adecuados incluyen fenoles impedidos, aminas aromáticas secundarias y aminas impedidas como Tinuvin™ 770 (Ciba-Geigy). Los antioxidantes de descomposición de peróxido adecuados incluyen compuestos de fósforo trivalente como fosfonitos, fosfitos (por ejemplo, trifenil fosfato y trialquilfosfitos) y tiosinergistas (por ejemplo, ésteres de ácido tioldipropiónico como el dilauril tioldipropionato). Se prefieren los antioxidantes de fenoles impedidos. Un fenol impedido particularmente preferido es el tetrakis-(metileno 3-(4'-hidroxi-3', 5'-di-t-butilfenil propionato) metano, que está disponible comercialmente como Irganox™ 1010 (Ciba-Geigy). Otros fenoles impedidos disponibles comercialmente adecuados incluyen Irganox™ 1035, 1076, 1098 y 1330 (Ciba-Geigy), Santanox™ R (Monsanto), antioxidantes Cyanox™ (American Cyanamid) y antioxidantes Goodrite™ (BF Goodrich). La concentración de antioxidante presente en la capa de poliéster primaria y/o secundaria de la película está preferiblemente en el intervalo de 50 ppm a 5000 ppm, más preferiblemente en el intervalo de 300 ppm a 1500 ppm, particularmente en el intervalo de 400 ppm a 1200 ppm, y especialmente en el intervalo de 450 ppm a 600 ppm en base al peso del poliéster. Puede usarse una mezcla de más de un antioxidante, en cuyo caso la concentración total de la misma está preferiblemente dentro de los intervalos mencionados anteriormente. La incorporación del antioxidante en el poliéster puede efectuarse mediante técnicas convencionales, y preferiblemente mezclando con los reactivos monoméricos de los que se deriva el poliéster, particularmente al final de la reacción de esterificación directa o de intercambio de ésteres, antes de la policondensación.

60

65

La capa de poliéster primaria y/o secundaria de la película puede comprender además cualquier otro aditivo empleado convencionalmente en la fabricación de películas de poliéster. Por tanto, pueden incorporarse aditivos como agentes de reticulación, colorantes, pigmentos, agentes de vaciado, lubricantes, eliminadores de radicales, estabilizadores térmicos, retardantes e inhibidores de llama, agentes antibloqueantes, agentes activos de superficie, adyuvante de deslizamiento, mejoradores de brillo, prodegradantes, modificadores de viscosidad y estabilizadores de dispersión como sea apropiado. Tales componentes pueden introducirse en el polímero de manera convencional. Por ejemplo, mezclando con los reactivos monoméricos de los que se deriva el polímero formador de película, o los componentes pueden mezclarse con el polímero mediante una mezcla en tambor o en seco o componiendo en una extrusora, seguido de enfriamiento y, habitualmente, trituración en gránulos o virutas. También puede emplearse la tecnología de mezcla básica como se ha descrito anteriormente.

La cantidad total de éster de glicidilo presente en la película multicapa está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 5% en moles, más preferiblemente de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2,0% en moles, más preferiblemente de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 1,5% en moles, más preferiblemente de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1,0% en moles, en base a la cantidad de poliéster en la película. Los inventores han descubierto que si se incorpora demasiado éster de glicidilo en la película, puede reducirse la viscosidad intrínseca, la película puede decolorarse (amarillearse) y quebrarse, y la formación de la película puede volverse difícil.

El éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster secundaria en una cantidad de hasta el 5% en moles, preferiblemente hasta aproximadamente el 2,5% en moles, más preferiblemente hasta aproximadamente el 2,0% en moles, más preferiblemente hasta el 1,5% en moles, más preferiblemente hasta aproximadamente el 1,2% en moles, más preferiblemente hasta aproximadamente el 1,0% en moles, en base a la cantidad de poliéster en la capa. La capa de poliéster secundaria comprende por lo menos aproximadamente el 0,65% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,70% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,80% en moles de éster de glicidilo. La capa de poliéster primaria comprende por lo menos aproximadamente el 0,10% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,5% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,30% en moles, y no más de aproximadamente 0,65% en moles de éster de glicidilo.

Particularmente en el caso en el que la capa de poliéster primaria y/o secundaria tiene un contenido relativamente alto de materiales de relleno particulados (por ejemplo, por lo menos el 5%, 10% o 15% en peso, como se ha descrito en la presente anteriormente), se prefiere que la capa de poliéster secundaria comprenda un contenido relativamente más alto de éster de glicidilo y la capa de poliéster primaria comprende un contenido relativamente más bajo de éster de glicidilo. Preferiblemente, dicha capa de poliéster secundaria comprende por lo menos aproximadamente el 0,65% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,70% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,80% en moles, y preferiblemente no más de aproximadamente el 1,5% en moles, preferiblemente no más de aproximadamente el 1,2% en moles, preferiblemente no más de aproximadamente el 1,0% en moles de éster de glicidilo, en base a la cantidad de poliéster en la capa. Preferiblemente, la capa de poliéster primaria comprende por lo menos aproximadamente el 0,1% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,15% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,30% en moles, y preferiblemente no más de aproximadamente el 0,80% en moles, preferiblemente no más de aproximadamente el 0,70% en moles, y preferiblemente no más de aproximadamente el 0,65% en moles, en base a la cantidad de poliéster en la capa.

En el caso de que la capa de poliéster secundaria tenga un contenido relativamente alto de materiales de relleno particulados (por ejemplo, por lo menos el 5%, 10% o 15% en peso, como se ha descrito en la presente anteriormente), y de que la capa de poliéster primaria esté libre de, o contiene solo cantidades menores (como se ha definido anteriormente) de materiales de relleno particulado, la capa de poliéster secundaria comprende ventajosamente un contenido relativamente más alto del éster de glicidilo y la capa de poliéster primaria comprende un contenido relativamente más bajo del éster de glicidilo. En una realización preferida, la capa de poliéster primaria comprende por lo menos aproximadamente el 0,1% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,15% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,3% en moles, y preferiblemente no más de aproximadamente el 0,80% en moles, preferiblemente no más de aproximadamente el 0,70 moles %, preferiblemente no más del 0,65 mol%, de éster de glicidilo en base a la cantidad de poliéster en la capa primaria, y la capa de poliéster secundaria comprende preferiblemente una cantidad mayor en el intervalo de aproximadamente el 0,65 a aproximadamente el 5% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,70% en moles, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 0,80% en moles, y preferiblemente no más de aproximadamente el 1,5% en moles, preferiblemente no más de aproximadamente el 1,2% en moles, preferiblemente no más de aproximadamente el 1% en moles, de éster de glicidilo, en base a la cantidad de poliéster en la capa secundaria.

Las películas multicapa de la presente invención se definen por la proporción de la concentración del éster de glicidilo en la capa secundaria $[GE_S]$ con la concentración del éster de glicidilo en la capa primaria $[GE_P]$. Preferiblemente, la concentración del éster de glicidilo en la capa secundaria $[GE_S]$ es mayor que la concentración del éster de glicidilo en la capa primaria $[GE_P]$. Preferiblemente, $[GE_S]:[GE_P]$ es por lo menos 1,2:1, preferiblemente por lo menos 1,3:1, preferiblemente por lo menos 1,4:1 y preferiblemente no más de 10,0:1, para proporcionar la combinación de resistencia a la delaminación excelente con resistencia a la hidrólisis excelente.

Los inventores han descubierto inesperadamente que la resistencia a la delaminación es una función tanto de la proporción relativa $[GE_S]:[GE_P]$ como de la concentración global de éster de glicidilo en la película multicapa $[GE_O]$. De acuerdo con la presente invención, se prefiere que $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_O]$ sea por lo menos de 0,7, preferiblemente por lo menos 0,8, preferiblemente por lo menos 1,0, preferiblemente por lo menos 1,2, preferiblemente por lo menos 1,4. Como se analiza más adelante en la presente, la resistencia a la delaminación se mide preferiblemente mediante la retención de la resistencia al desprendimiento entre capas (R_{IPS}) después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa.

5 La película de poliéster coextruida de la invención muestra preferiblemente una baja contracción, preferiblemente menos del 3%, preferiblemente menos del 2%, preferiblemente menos del 1,5% y preferiblemente menos del 1,0% a 150° C durante 30 minutos, particularmente en la máquina (dimensión longitudinal) de la película. Preferiblemente, tales valores bajos de contracción se muestran en ambas dimensiones de la película (es decir, las dimensiones longitudinal y transversal).

10 Además de una resistencia a la delaminación mejorada, las películas de poliéster de la presente invención muestran un alto nivel de uniformidad y calidad de la película, así como resistencia a la degradación hidrolítica. En particular, las películas de la presente invención tienen un bajo nivel de defectos de perfil y/o líneas de troquel, espesor uniforme y propiedades de transmisión de luz, y excelente procesabilidad, sin defectos o rotura en la red de película.

15 La formación de la película de poliéster puede efectuarse mediante técnicas de coextrusión convencionales bien conocidas en la técnica. En términos generales, el proceso comprende los pasos de coextruir las composiciones de poliéster primaria y secundaria a través de orificios independientes de un troquel con múltiples orificios, y posteriormente unir las capas fundidas inmóviles o, preferiblemente, por coextrusión de un único canal en las cuales corrientes fundidas de los poliésteres respectivos se unen primero dentro de un canal que lleva a un colector del troquel, y posteriormente se extruyen juntas desde el orificio del troquel en condiciones de flujo laminar sin mezclarse para producir una película laminada. La extrusión se lleva a cabo generalmente a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 280 a aproximadamente 300° C, y luego se enfría el extruido y se orienta el extruido enfriado.

25 La orientación puede efectuarse mediante cualquier proceso conocido en la técnica para producir una película orientada, por ejemplo, un proceso de película tubular o plana. La orientación biaxial se efectúa estirando en dos direcciones perpendiculares entre sí en el plano de la película para lograr una combinación satisfactoria de propiedades mecánicas y físicas. En un proceso tubular, la orientación biaxial simultánea puede efectuarse extruyendo un tubo de poliéster termoplástico que posteriormente se enfría, se recalienta y luego se expande por presión interna de gas para inducir la orientación transversal, y se estira a una velocidad que inducirá la orientación longitudinal. En el proceso de película plana preferido, el poliéster formador de película se extruye a través de un troquel de ranura y se enfría rápidamente sobre un tambor de fundición enfriado para asegurarse de que el poliéster se enfría al estado amorfo. La orientación se efectúa luego estirando el extruido enfriado en por lo menos una dirección a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del poliéster. La orientación secuencial puede efectuarse estirando un extruido plano enfriado primero en una dirección, habitualmente la dirección longitudinal, es decir, la dirección hacia adelante a través de la máquina de estiramiento de película, y luego en la dirección transversal. El estiramiento hacia delante del extruido se realiza convenientemente sobre un conjunto de rodillos rotatorios o entre dos pares de rodillos de presión, el estiramiento transversal se efectúa en un aparato stenter. El estiramiento se efectúa generalmente de tal manera que la dimensión de la película orientada sea de 2 a 5, más preferiblemente de 2,5 a 4,5 veces su dimensión original en la o en cada una de las direcciones de estiramiento. Típicamente, el estiramiento se efectúa a temperaturas superiores a la Tg del poliéster, preferiblemente a aproximadamente 15°C más alta que la Tg. Pueden usarse proporciones de estiramiento mayores (por ejemplo, hasta aproximadamente 8 veces) si se requiere orientación en una única dirección. No es necesario estirar por igual en la máquina y en direcciones transversales, aunque esto se prefiere si se desean propiedades equilibradas.

45 La película estirada puede estabilizarse dimensionalmente, y preferiblemente se estabiliza por fijación por calor, bajo un soporte dimensional a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del poliéster pero inferior a la temperatura de fusión del mismo, para inducir la cristalización deseada del poliéster. Durante la fijación por calor, puede realizarse una pequeña cantidad de relajación dimensional en la dirección transversal (TD) mediante un procedimiento conocido como "convergencia". La convergencia puede implicar una contracción dimensional del orden del 2 al 4%, pero es difícil lograr una relajación dimensional análoga en el proceso o la dirección de la máquina (MD) ya que se requieren tensiones de línea bajas y el control y el enrollado de la película se vuelven problemáticos. La temperatura y el tiempo de fijación por calor reales variarán dependiendo de la composición de la película y su contracción térmica final deseada, pero no deben seleccionarse para degradar sustancialmente las propiedades de dureza de la película, como la resistencia al desgarro. Dentro de estas limitaciones, generalmente es deseable una temperatura de fijación por calor de aproximadamente 180 a 245° C. En una realización, la temperatura de fijación por calor térmico está dentro del intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 225°C, lo que proporciona mejoras inesperadas en la estabilidad hidrolítica. Después de la fijación por calor, la película se enfría rápidamente para inducir la cristalinidad deseada del poliéster.

60 La película puede estabilizarse adicionalmente mediante el uso de una etapa de relajación en línea. Alternativamente, el tratamiento de relajación puede realizarse fuera de línea. En este paso adicional, la película se calienta a una temperatura inferior a la de la etapa de fijación por calor, y con una tensión MD y TD muy reducidas. La tensión experimentada por la película es una tensión baja y típicamente menos de 5 kg/m, preferiblemente menos de 3,5 kg/m, más preferiblemente en el intervalo de 1 a aproximadamente 2,5 kg/m, y típicamente en el intervalo de 1,5 a 2 kg/m de anchura de película. Para un proceso de relajación que controla la velocidad de la película, la reducción en la velocidad de la película (y, por lo tanto, la relajación de la tensión) está típicamente en el intervalo

del 0 al 2,5%, preferiblemente del 0,5 al 2,0%. No hay aumento en la dimensión transversal de la película durante el paso de estabilización térmica. La temperatura que se usará para el paso de fijación por calor puede variar dependiendo de la combinación deseada de propiedades de la película final, con una temperatura más alta proporcionando mejores propiedades de contracción residual, es decir, más bajas. Generalmente es deseable una temperatura de 135 a 250° C, preferiblemente de 150 a 230° C, más preferiblemente de 170 a 200° C. La duración del calentamiento dependerá de la temperatura usada, pero típicamente está en el intervalo de 10 a 40 segundos, prefiriéndose una duración de 20 a 30 segundos. Este proceso de estabilización térmica puede llevarse a cabo mediante una variedad de métodos, que incluyen configuraciones planas y verticales y "fuera de línea" como un paso separado del proceso o "en línea" como una continuación del proceso de fabricación de la película. La película así procesada mostrará una contracción térmica menor que la producida en ausencia de dicha relajación de fijación por calor posterior.

La película descrita anteriormente puede tener una o más capas adicionales dispuestas en una o ambas superficies de la misma. Pueden proporcionarse capas adicionales, por ejemplo, para proporcionar resistencia mecánica adicional o para proporcionar una o más capas que tengan propiedades ópticas, conductoras, de resistencia al calor, lubricantes, adhesivas, promotoras de adhesión u otras deseables. Por ejemplo, puede usarse una capa adicional para proporcionar una capa funcional a la capa de poliéster primaria, de tal manera que la capa de poliéster primaria funcione esencialmente como un elemento estructural, proporcionando soporte para la capa funcional proporcionada sobre ella. La una o más capas adicionales pueden formarse por coextrusión simultánea con las capas de poliéster primaria y secundaria para producir una película de múltiples capas, que puede orientarse y fijarse por calor como se ha descrito anteriormente. Otros métodos para formar dichas una o más capas adicionales incluyen la laminación de una o más capas preformadas a la película coextruida de la invención, y el recubrimiento de una o ambas superficies de la película de la invención con un recubrimiento formador de película. El recubrimiento puede efectuarse usando cualquier técnica de recubrimiento adecuada, incluyendo recubrimiento por rodillo de grabado, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por perlas, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por fusión o recubrimiento por pulverización electrostática. Cualquier paso de recubrimiento evita preferiblemente el uso de solventes orgánicos. El paso de recubrimiento puede realizarse "en línea" (es decir, en donde el paso de recubrimiento tiene lugar durante la fabricación de la película y antes, durante o entre cualquier operación de estiramiento empleada) o "fuera de línea" (es decir, después de la fabricación de la película), y preferiblemente se realiza en línea. Cualquier capa adicional se selecciona preferiblemente de los poliésteres derivados de los ácidos dicarboxílicos y dioles descritos anteriormente en la presente, y preferiblemente de poliésteres de PET o a base de PET. Cualquier capa adicional puede comprender cualquiera de los aditivos mencionados anteriormente, particularmente uno o más aditivos seleccionados independientemente de estabilizadores de hidrólisis, absorbentes de UV, antioxidantes y rellenos inorgánicos particulados, en donde los aditivos en cualquier capa adicional pueden ser iguales o diferentes a cualquier aditivo de este tipo en la película de la presente invención descrito anteriormente. Cualquier capa adicional tiene preferiblemente un espesor en el intervalo de aproximadamente 50 μm a aproximadamente 500 μm , más preferiblemente no más de aproximadamente 250 μm , y típicamente entre aproximadamente 100 μm y 250 μm , preferiblemente entre aproximadamente 100 μm y 150 μm .

Cuando se usa una capa adicional, es preferiblemente una capa de poliéster provista en la superficie de la capa de poliéster primaria opuesta a la capa de poliéster secundaria. Preferiblemente, la capa de poliéster adicional es diferente de la capa de poliéster primaria y comprende un componente de éster de glicidilo como se ha descrito anteriormente. En una realización preferida, se proporciona una capa de poliéster adicional sobre la superficie de la capa de poliéster primaria opuesta a la capa de poliéster secundaria, en donde la capa de poliéster adicional tiene la misma composición que la capa de poliéster secundaria.

Adicional o alternativamente a las capas adicionales descritas anteriormente, la película multicapa de la presente invención puede comprender una capa de imprimación, por ejemplo, una capa promotora de la adhesión para mejorar la adhesión de la película multicapa de la presente invención a una capa aplicada posteriormente, como dicha capa adicional descrita anteriormente. Puede aplicarse una capa de imprimación a una o ambas superficies de la capa primaria y/o a la capa secundaria, y se aplica adecuadamente a la capa primaria. Una capa de imprimación se aplica preferiblemente mediante una técnica de recubrimiento, y preferiblemente mediante una técnica de recubrimiento en línea. Las capas de imprimación tienen preferiblemente un espesor de no más de 1 μm , preferiblemente menos de 500 nm, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 nm de espesor.

La película de la presente invención está destinada y adaptada para su uso en cualquier entorno en el que la estabilidad hidrolítica sea crítica, por ejemplo en condiciones húmedas y temperaturas elevadas, y en aplicaciones exteriores. Las películas de la presente invención son particularmente adecuadas para su uso en células fotovoltaicas (PV). Una célula PV es un montaje multicapa que comprende típicamente un plano frontal, capas de electrodos, una capa fotovoltaica activa y un plano posterior. Las células PV sensibilizadas por colorante son de particular interés, en las que la capa absorbente de luz activa comprende un colorante que se excita al absorber la luz incidente. La película de la presente invención es de uso particular como, o como una capa presente en, el plano frontal o el plano posterior de la célula PV, particularmente el plano posterior.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una célula PV que comprende un plano frontal (que puede ser un plano frontal polimérico flexible o un plano frontal de vidrio), una o más capas de electrodos, una capa fotovoltaica activa y un plano posterior, típicamente en el que las capas de electrodos y la capa fotovoltaica activa están encapsuladas en un encapsulante adecuado (como una matriz de resina de etilen vinil acetato (EVA)) como se conoce en la técnica, y en el que el plano posterior comprende una película multicapa coextruida de la presente invención.

Las células PV particularmente preferidas de acuerdo con la presente invención incluyen aquellas en las que la capa de poliéster secundaria es una capa blanca opaca, preferiblemente en las que la capa de poliéster secundaria comprende un relleno particulado como se ha descrito anteriormente de tal manera que la capa de poliéster secundaria es una capa blanca opaca. En una realización más preferida, la capa de poliéster secundaria es una capa blanca opaca que contiene un relleno particulado como se ha descrito anteriormente, y la capa de poliéster primaria es ópticamente transparente como se ha definido anteriormente.

En dichas células PV, la película de la invención está presente preferiblemente en la célula PV como una placa posterior, con la capa de poliéster primaria adyacente a la capa fotovoltaica activa encapsulada y la capa de poliéster secundaria más exterior. La capa de poliéster primaria puede laminarse a la capa fotovoltaica activa mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo usando un adhesivo como EVA.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de una película multicapa coextruida como se define en la presente como un plano posterior en una célula fotovoltaica.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para la fabricación de una película de poliéster orientada biaxialmente multicapa coextruida que comprende una capa de poliéster primaria y una capa de poliéster secundaria diferente, en donde el proceso comprende:

- (i) coextruir, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 280°C a 300°C, una composición de poliéster primaria y una composición de poliéster secundaria diferente, en donde la composición de poliéster primaria y la composición de poliéster secundaria comprenden cada una un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado, en donde el ácido monocarboxílico ramificado tiene de 5 a 50 átomos de carbono, y en donde el éster glicidílico está presente en el coextruido en forma de su producto de reacción con por lo menos algunos de los grupos terminales del poliéster;
- (ii) enfriar el coextruido;
- (iii) estirar el coextruido enfriado en dos direcciones mutuamente perpendiculares; y
- (iv) fijar por calor la película, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200° C a aproximadamente 225° C.

Preferiblemente, el paso (i) comprende coextruir las composiciones de poliéster primaria y secundaria a través de orificios independientes de un troquel de múltiples orificios, y posteriormente unir las capas fundidas inmóviles o, preferiblemente, por coextrusión en un solo canal en el que las corrientes fundidas de los respectivos poliésteres se unen primero dentro de un canal que lleva a un colector de troquel, y luego se extruyen juntas desde el orificio del troquel en condiciones de flujo laminar sin entremezclarse para producir una película multicapa.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método para mejorar la resistencia a la delaminación, y particularmente para mejorar la resistencia a la delaminación durante un período prolongado en condiciones húmedas a temperaturas elevadas, de una película de poliéster orientada biaxialmente coextruida multicapa que comprende una capa de poliéster primaria y una capa de poliéster secundaria diferente, el método comprendiendo proporcionar el poliéster de cada una de las capas de poliéster primaria y secundaria de tal manera que por lo menos algunos de los grupos terminales de dicho poliéster estén en forma de su producto de la reacción con un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado, en donde el ácido monocarboxílico ramificado tiene de 5 a 50 átomos de carbono, como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado, en donde el ácido monocarboxílico ramificado tiene de 5 a 50 átomos de carbono, para mejorar la resistencia a la delaminación, y particularmente para mejorar la resistencia a la delaminación durante un período prolongado en condiciones húmedas a temperaturas elevadas, de una película de poliéster orientada biaxialmente multicapa coextruida que comprende una capa de poliéster primaria y una capa de poliéster secundaria distinta, en donde el éster de glicidilo está presente tanto en la capa de poliéster primaria como en la capa de poliéster secundaria en forma de su producto de la reacción con por lo menos algunos de los grupos terminales del poliéster.

Como se usa en la presente, el término "mejorar la resistencia a la delaminación de una película de poliéster multicapa" significa mejorar la resistencia a la delaminación con respecto a una película de poliéster multicapa que no se elabora de acuerdo con la invención, es decir, sin dicho éster de glicidilo en ambas capas en las

cantidades preferidas descritas en la presente. Preferiblemente, "mejorar la resistencia a la delaminación" significa aumentar la retención de la resistencia al desprendimiento entre capas de la película multicapa, particularmente durante un período prolongado en condiciones húmedas a temperaturas elevadas. Preferiblemente, la resistencia al desprendimiento interlaminar después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa es por lo menos aproximadamente 0,5 N, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,75 N. Preferiblemente, la retención de la resistencia al desprendimiento interlaminar después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa es por lo menos aproximadamente el 30%, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 40%, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 50%, en donde la retención de la resistencia al desprendimiento interlaminar R_{IPS} se define como:

$$R_{IPS} = (IPS_T/IPS_0) \times 100$$

donde IPS_0 e IPS_T son los valores de resistencia al desprendimiento interlaminar medida antes de la prueba de envejecimiento acelerado y después del envejecimiento acelerado durante 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa (por ejemplo, en un autoclave), respectivamente.

Como se usa en la presente, el término "período prolongado en condiciones húmedas a temperaturas elevadas" se refiere a las condiciones ambientales que experimenta la película durante el uso, por ejemplo, como una célula PV, y preferiblemente como se mide por una prueba de envejecimiento acelerado durante un período de por lo menos 60 horas, preferiblemente por lo menos 64 horas, preferiblemente por lo menos 68 horas, preferiblemente por lo menos 72 horas, preferiblemente por lo menos 76 horas, preferiblemente por lo menos 80 horas, preferiblemente por lo menos 84 horas, preferiblemente por lo menos 88 horas y más preferiblemente por lo menos 92 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa,

Las películas de la presente invención muestran preferiblemente simultáneamente ambos de:

- (i) una resistencia al desprendimiento interlaminar después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa de por lo menos 0,5 N, preferiblemente por lo menos aproximadamente 0,75 N, y/o una retención de la resistencia al desprendimiento interlaminar (R_{IPS}) después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa de por lo menos aproximadamente el 30%, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 40%, preferiblemente por lo menos aproximadamente el 50%; y
- (ii) una resistencia a la hidrólisis a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa de tal manera que el alargamiento a la rotura (ETB) de la película sea por lo menos del 10% después de por lo menos 60 horas, preferiblemente por lo menos 64 horas, preferiblemente por lo menos 68 horas, preferiblemente por lo menos 72 horas, preferiblemente por lo menos 76 horas, preferiblemente por lo menos 80 horas, preferiblemente por lo menos 84 horas, preferiblemente por lo menos 88 horas y más preferiblemente por lo menos 92 horas en dichas condiciones.

Medición de las propiedades

Los siguientes análisis se usaron para caracterizar las películas descritas en la presente:

- (i) La transparencia se evaluó midiendo la transmisión de luminancia total (TLT) y la turbidez (% de luz visible transmitida dispersa) a través del espesor total de la película usando un medidor de turbidez esférico M57D (Diffusion Systems) de acuerdo con el método de prueba estándar ASTM D1003.
- (ii) La densidad óptica de transmisión (TOD) se midió usando un densitómetro Macbeth TR 927 (obtenido de Dent and Woods Ltd, Basingstoke, Reino Unido) en modo de transmisión.
- (iii) El índice de blancura se midió utilizando un Colorgard System 2000, Modelo/45 (fabricado por Pacific Scientific) y los principios de ASTM D 313.
- (iv) La viscosidad intrínseca (en unidades de dl/g) del poliéster y la película de poliéster se midió por viscosimetría de solución de acuerdo con ASTM D5225-98(2003) en un viscosímetro relativo Viscotek™ Y-501C (ver, por ejemplo, Hitchcock, Hammons & Yau en American Laboratory (agosto de 1994) "The dual-capillary method for modern-day viscometry") usando una solución de poliéster al 0,5% en peso en o-clorofenol a 25° C y usando el método de un solo punto de Billmeyer para calcular la viscosidad intrínseca:

$$\eta = 0.25\eta_{red} + 0.75(\ln \eta_{rel})/c$$

en donde:

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

η_{rel} = la viscosidad relativa,

c = la concentración (en g/dl), y

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

(v) La resistencia a la hidrólisis de la película se evaluó mediante envejecimiento acelerado en una prueba de autoclave. Las muestras de la película se cortan en tiras de 10 mm de anchura y se colocan en un autoclave que funciona a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa. La prueba se realiza usando agua en exceso para lograr un vapor saturado. Las propiedades relacionadas con el envejecimiento del polímero se midieron luego en varios intervalos temporales. En particular, la resistencia a la tracción (fragilidad) de la película de poliéster se midió como el alargamiento a la rotura (ETB) de la película. Un valor de ETB de más del 100% se muestra típicamente en una película que no ha sido envejecida. En general, una película sigue siendo útil en su uso final hasta el momento en que su ETB se reduce a menos del 10%. Las películas preferidas de la presente invención muestran un ETB de por lo menos el 10%, después de por lo menos 80 horas, preferiblemente por lo menos 84 horas, preferiblemente por lo menos 88 horas y más preferiblemente por lo menos 92 horas a 121° C y 1,2 bar de presión en la prueba de envejecimiento acelerado descrita en la presente. Las características de ETB a las que se hace referencia en la presente son particularmente aplicables a la máquina o la dirección longitudinal de la película (MD).

(vi) El alargamiento a la rotura se mide de acuerdo con el método de prueba ASTM D882. Usando un borde recto y un cortador de muestra calibrado (10 mm \pm 0,5 mm), se cortan cinco tiras (100 mm de longitud) de la película a lo largo de la dirección de la máquina. Cada muestra se prueba usando una máquina de prueba de materiales Instron modelo 3111, usando agarres de acción neumática con caras de mordaza de goma. Se controlan la temperatura (23° C) y humedad relativa. La velocidad de cruceta (velocidad de separación) es de 25 mm.min⁻¹. La velocidad de deformación es del 50%. Se calcula dividiendo la velocidad de separación por la distancia inicial entre los agarres (longitud de la muestra). El equipo registra el alargamiento en la rotura de cada muestra. El alargamiento a la rotura (E_B (%)) se define como:

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

donde L_0 es la longitud original de la muestra entre agarres.

(vii) La película de poliéster se probó en cuanto a resistencia a la intemperie de acuerdo con la ISO 4892-2.

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

(ix) Se obtuvieron exploraciones de calorímetro diferencial de barrido (DSC) usando un instrumento Perkin Elmer DSC 7. Las muestras de película de poliéster con un peso de 5 mg se encapsularon en un crisol DSC de aluminio Perkin Elmer estándar. La película y el crisol se presionaron para asegurar que la película estuviera parcialmente constreñida para minimizar los efectos de la relajación de la orientación durante el calentamiento. La muestra se colocó en el portamuestras del instrumento y se calentó a 80° C por minuto de 30 a 300° C para registrar la traza relevante. Se usó un gas de purga seco inerte (nitrógeno). El eje de flujo de temperatura y de calor del instrumento DSC se calibró completamente para las condiciones experimentales, es decir, para la velocidad de calentamiento y la velocidad de flujo de gas. Los valores para las temperaturas pico, es decir, el pico endotérmico de alta temperatura (A) y el pico endotérmico de baja temperatura (B), se tomaron como el desplazamiento máximo por encima de un valor de referencia dibujado desde el inicio de cada proceso de fusión endotérmica hasta el final de cada proceso de fusión endotérmica. Las mediciones de temperatura pico se obtuvieron usando procedimientos de análisis estándar dentro del software Perkin Elmer. La precisión y exactitud de las mediciones fue de $\pm 2^\circ$ C. Un gráfico de muestra se muestra en la Figura 1.

(x) La cantidad de estabilizador de hidrólisis en la película final se mide por ¹H NMR (D2-1,1,2,2-tetracloroetano como solvente; instrumento GSX-Delta 400 a 80° C).

(xi) La resistencia a la delaminación se evaluó midiendo la resistencia al desprendimiento interlamina, que es la fuerza requerida para separar las dos capas coextruidas de las películas multicapa de la presente invención. Se cortó una muestra de película (10 mm de anchura; 290 mm de largo) de la red. Se hizo una marca de puntuación a través de la muestra en el lado de la película que presenta la capa secundaria, aproximadamente a 10 mm de un extremo de la muestra, lo suficientemente profunda como para cortar a través de la capa secundaria, pero no tan profunda como para cortar en la capa primaria. Se tiró hacia atrás de la pestaña de película de 10 mm repetidamente para iniciar la delaminación de las dos capas. Los extremos libres de las dos capas se separan manualmente a lo largo de una corta distancia (aproximadamente 15 mm) para crear un espécimen de prueba adecuado. Dichas muestras parcialmente separadas se colocan en un aparato de prueba mecánico (Instron, modelo 3111), la capa primaria se inserta en la mordaza superior y la capa secundaria se inserta en la mordaza inferior del aparato. Las dos capas, que aún están unidas, se separan por el aparato a una velocidad de 50 mm/min. La carga máxima requerida para separar las muestras se registra a lo largo de una longitud de prueba de 20 mm, y esto se designa resistencia

a la separación interlaminar. La prueba se repite varias veces para obtener una media y varianza estadísticamente relevantes. La retención de la resistencia a la separación interlaminar se mide después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa, por ejemplo en un autoclave como se ha descrito anteriormente para resistencia a la hidrólisis.

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

La invención se ilustra adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos. No se pretende que los ejemplos limiten el alcance de la invención como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos

Se extruyeron y fundieron una serie de películas que comprendían dos capas usando un sistema de coextrusión de fusión estándar. El sistema de coextrusión se ensambló usando dos extrusoras manipuladas independientemente que alimentaron suministros separados de masa fundida polimérica a un bloque o unión de coextrusión estándar en el que se unieron estas corrientes. La capa primaria comprendía un poliéster PET P1, y la capa secundaria comprendía un poliéster PET P2.

El **poliéster PET P1** tenía una viscosidad intrínseca de 0,79 (medida en el chip de polímero). El poliéster P1 contenía TiO₂ en una cantidad del 0,25% en peso por peso del poliéster, así como SiO₂ en una cantidad del 0,25% en peso por peso del poliéster. El poliéster P1 contenía además Dispex™ G40 (Ciba/BASF; sal de sodio de un copolímero acrílico; suministrado como una dispersión acuosa del 40% de sólidos) en cantidades de 500 ppm (en peso con respecto al peso final del polímero producido), que fue añadido al comienzo del proceso de polimerización, junto con el ácido tereftálico y el etilenglicol. El poliéster P1 contenía además 500 ppm de Irganox™ 1010 (Ciba-Geigy) en peso del poliéster.

El **poliéster PET P2** tenía una viscosidad intrínseca de 0,81 (medida en el chip de polímero). El poliéster P2 contenía BaSO₄ en una cantidad del 18% en peso del poliéster, 500 ppm de Dispex™ así como Tinuvin™ 1577 en una cantidad del 1,0% en peso del poliéster.

Se dosificó Cardura™ E10P (Hexion Specialty Chemicals, Ohio, Estados Unidos Densidad 0,97 g/cm³) en el sistema de transporte de chip de PET antes de la introducción en el extrusor, a caudales variables entre 0 y 10 ml/kg/h, para proporcionar a las capas respectivas de la película final con estabilizador de hidrólisis en cantidades variables (ver Tabla 1 a continuación). El caudal del PET fue de 1382 kg/h.

Posteriormente, las corrientes de fusión se transportaron a un troquel de extrusión de película plano simple que permitió que la cortina de fundición se fundiera desde el troquel de coextrusión común a 285° C, y luego se enfrió a temperatura en un tambor de metal rotatorio enfriado. La película fundida se recogió a una velocidad de proceso de aproximadamente 12,25 m/min y tenía una anchura de aproximadamente 1200 mm. El extruido fundido se estiró en la dirección de extrusión a aproximadamente 3,1 veces sus dimensiones originales a una temperatura de 85° C. La película estirada enfriada se pasó luego a un horno stenter a una temperatura de 110° C, donde la película se secó y estiró en dirección lateral a aproximadamente 3,1 veces sus dimensiones originales. La película estirada biaxialmente se fijó por calor a temperaturas en el intervalo de 200 a 220° C. Los espesores finales de las capas primaria y secundaria en las películas resultantes se muestran en la Tabla 1 a continuación.

La resistencia a la hidrólisis de las películas se evaluó midiendo el alargamiento para romperse antes y después del envejecimiento acelerado, como se describe en la presente. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2 a continuación. La resistencia a la delaminación se evaluó midiendo la resistencia al desprendimiento interlaminar y la retención de la misma después del envejecimiento acelerado, usando los métodos descritos en la presente y los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

La película coextruida de los Ejemplos 1 a 10 mostró una densidad óptica de 0,38 a 0,73 y un índice de blancura de 62 a 74.

Los resultados demuestran que la presencia del éster de glicidilo proporciona una película de poliéster multicapa que tiene una resistencia a la hidrólisis y una resistencia a la delaminación excelentes. En particular, los datos demuestran además que cuando el éster de glicidilo está presente en cantidades de por lo menos el 0,65% en moles en la capa secundaria, la resistencia a la delaminación mejora inesperadamente.

En todos los Ejemplos de acuerdo con la invención descritos anteriormente, la uniformidad de la película y la calidad de la película fueron excelentes, con un nivel muy bajo de líneas de troquel o defectos de perfil; no se detectó olor alrededor del troquel de película; y todas las películas demostraron buena procesabilidad. Los Ejemplos

7 a 10 son comparativos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1

Ej.	Muestra	Capa Primaria		Capa Secundaria		Conc. de Cardura total/mol%	Proporción de Conc. de Cardura P2/P1	Resistencia a la Hidrolisis /h para ETB < 10%	Resistencia al desprendimiento interlaminar inicial/N	Resistencia al desprendimiento retenida después de 60 h. de envejecimiento acelerado /%
		Conc. de Cardura/mol%	Espesor / μm	Conc. de Cardura/mol%	Espesor / μm					
1	H43-1 V1	0.44	85.3	0.65	40.1	0.50	1.48	100	1.88	46.5
2	H43-1 V3	0.54	82.3	0.74	42.3	0.60	1.37	88	1.87	46.0
3	H43-1 V4	0.51	74.3	1.07	41.6	0.64	2.10	92	1.69	49.8
4	H43-1 V6	0.40	72.1	0.98	44.5	0.60	2.45	80	2.55	89.8
5	H43-2 V3	0.17	96.2	0.91	30.7	0.36	5.35	80	1.76	59.2
6	H43-2 V13	0.10	97.9	0.82	28.1	0.27	8.20	72	1.22	104.1
7	H43-1 V0	0.00	90.3	0.00	38.6	0.00	0.00	72	2.20	6.4
8	H43-2 V3B	0.24	99.3	0.53	27.0	0.29	2.21	68	1.53	7.5
9	H43-1 V8	0.37	75.0	0.62	38.6	0.47	1.67	68	2.89	27.7
10	H43-2 V16	0.15	95.3	0.00	29.0	0.12	0.00	64	1.43	9.2

Tabla 2

Ej.	ETB (%) después de envejecimiento durante x horas															
	0	48	52	56	60	64	68	72	76	80	84	88	92	96		
1	144.89	129.07	128.59	127.41	117.30	119.95	105.68	104.73	90.99	76.45	74.09	56.92	63.69	25.94		
2	151.64	138.82	124.04	127.01	117.02	112.58	99.94	86.65	80.23	36.18	24.22	8.12	-	-		
3	158.89	137.33	116.67	135.59	124.10	117.17	105.28	82.54	86.17	57.87	30.99	24.67	5.65	-		
4	156.18	136.40	127.95	125.54	118.30	106.05	109.77	57.13	24.50	4.53	-	-	-	-		
5	151.05	133.48	117.14	116.11	100.59	90.99	80.65	17.81	27.76	5.62	-	-	-	-		
6	140.73	127.29	114.75	103.00	66.08	20.97	26.60	4.56	-	-	-	-	-	-		
7	148.01	105.82	108.62	79.11	76.23	93.73	65.80	5.53	-	-	-	-	-	-		
8	139.19	122.43	128.29	112.87	110.59	79.41	3.36	-	-	-	-	-	-	-		
9	153.79	123.81	111.20	104.63	88.14	50.28	9.38	-	-	-	-	-	-	-		
10	135.03	116.48	97.66	80.78	-	2.13	-	-	-	-	-	-	-	-		

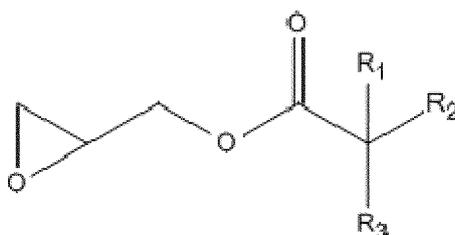
REIVINDICACIONES

1. Una película de poliéster orientada biaxialmente multicapa coextruida que comprende un a capa de poliéster primaria y una capa de poliéster secundaria distinta adyacente a la capa de poliéster primaria, en donde el poliéster de dicha capa de poliéster primaria y dicha capa de poliéster secundaria es tereftalato de polietileno, en donde cada una de la capa de poliéster primaria y la capa de poliéster secundaria comprende un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado, en donde el ácido monocarboxílico tiene de 5 a 50 átomos de carbono, en donde dicho éster de glicidilo está en la forma de su producto de la reacción con por lo menos algunos de los grupos finales del poliéster, y en donde:

- (i) el éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster secundaria en una cantidad de por lo menos el 0,65% en moles en base a la cantidad de poliéster en la capa,
 (ii) el éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster primaria en una cantidad del 0,1% en moles al 0,65% en moles en base a la cantidad de poliéster en la capa, y
 (iii) la concentración de éster de glicidilo en la capa secundaria $[GE_S]$, la concentración de éster de glicidilo en la capa primaria $[GE_P]$, y la concentración total de éster de glicidilo en la película multicapa $[GE_O]$ es tal que $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_O]$ es por lo menos del 0,7% en moles.

2. Una película de poliéster de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la viscosidad intrínseca de la capa de poliéster de por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria es por lo menos aproximadamente 0,61 y preferiblemente no más de 0,85.

3. Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria comprende un éster de glicidilo que tiene la fórmula (I):



(I)

en donde:

- R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de alquilo,
 R^3 se selecciona de hidrógeno y alquilo, y preferiblemente de alquilo; y
 en donde el número total de átomos de carbono en los grupos R^1 , R^2 y R^3 es de 3 a 48, preferiblemente de 3 a 23, preferiblemente de 3 a 13.

4. Una película de poliéster de acuerdo con la reivindicación 3, en donde R^1 es metilo, y R^2 y R^3 son independientemente alquilo, en donde el número total de átomos de carbono en R^2 y R^3 es de 2 a 47, preferiblemente de 2 a 22, preferiblemente de 2 a 12, preferiblemente de 5 a 9, preferiblemente de 6 a 8, y preferiblemente 7.

5. Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el éster de glicidilo en por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria se hace reaccionar con el poliéster inyectando el éster de glicidilo en el poliéster fundido antes de que el polímero se funda en una película.

6. Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad total de éster de glicidilo presente en la película multicapa está en el intervalo del 0,2 al 5,0% en moles, en base a la cantidad de poliéster en la película, y/o en donde el éster de glicidilo está presente en cada una de las capas de poliéster primaria y secundaria en una cantidad que está independientemente en el intervalo del 0,1 al 5% en moles, más preferiblemente del 0,15 al 2,5% en moles, más preferiblemente del 0,15 al 1,5% en moles, más preferiblemente del 0,15 al 1,2% en moles, en base a la cantidad de poliéster en la capa respectiva.

7. Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde:

- (i) el éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster secundaria en una cantidad de preferiblemente por lo menos el 0,70% en moles, preferiblemente por lo menos el 0,80% en moles, preferiblemente no más del 5% en moles, preferiblemente no más del 1,5 % en moles, preferiblemente no más del 1,2% en moles, preferiblemente no más del 1,0% en moles, de éster de glicidilo, en base a la cantidad de poliéster en la capa.

- 5 **8.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la concentración del éster de glicidilo en la capa secundaria $[GE_S]$ es mayor que la concentración de éster de glicidilo en la capa primaria $[GE_P]$, preferiblemente de tal manera que la proporción de $[GE_S]: [GE_P]$ es por lo menos 1,2:1, y/o en donde la concentración del éster de glicidilo en la capa secundaria $[GE_S]$, la concentración del éster de glicidilo en la capa primaria $[GE_P]$, y la concentración total de éster de glicidilo en la película multicapa $[GE_O]$ es tal que $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_O]$ es preferiblemente por lo menos del 1,0% en moles.
- 10 **9.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos una, y preferiblemente ambas, de las capas de poliéster primaria y secundaria comprenden además por lo menos un catión metálico seleccionado del grupo que consiste de cationes metálicos del Grupo I y del Grupo II, opcionalmente en donde el producto de la reacción del éster de glicidilo con los grupos terminales del poliéster en por lo menos una, y preferiblemente ambas, de las capas de poliéster primaria y secundaria se obtiene haciendo reaccionar el éster de glicidilo con el grupos terminales del poliéster en presencia de por lo menos un catión metálico seleccionado del grupo que consiste de cationes metálicos del Grupo I y del Grupo II, preferiblemente en donde los cationes metálicos se seleccionan de cationes metálicos del Grupo I, preferiblemente de sodio y potasio, y lo más preferible sodio.
- 15 **10.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de poliéster primaria es ópticamente transparente o translúcida.
- 20 **11.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de poliéster secundaria comprende un material de relleno particulado, preferiblemente en donde el relleno particulado se selecciona de rellenos inorgánicos particulados, preferiblemente seleccionados de alúmina, titanía, talco, sílice, arcilla de porcelana calcinada, carbonato de calcio y sulfato de bario.
- 25 **12.** Una película de poliéster de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la capa de poliéster secundaria comprende del 0,3 al 30% en peso de relleno particulado, en base al peso de poliéster en la capa.
- 30 **13.** Una película de poliéster de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en donde la capa de poliéster secundaria es una capa blanca opaca, que muestra preferiblemente un TOD en el intervalo de 0,3 a 1,75, preferiblemente por lo menos 0,5, preferiblemente por lo menos 0,6, preferiblemente por lo menos 0,7.
- 35 **14.** Una película de poliéster de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el relleno particulado se selecciona de dióxido de titanio y/o sulfato de bario.
- 40 **15.** Una película de poliéster de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en donde la cantidad de relleno incorporado en la capa de poliéster secundaria está en el intervalo del 2% al 30% en peso, preferiblemente del 5% al 25% en peso, y más preferiblemente del 10% al 20% en peso, en base al peso de poliéster en la capa.
- 45 **16.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en donde la capa de poliéster primaria está libre de relleno particulado o comprende no más del 2,5% en peso, más preferiblemente no más del 2,0% en peso, y más preferiblemente no más que hasta el 1,0% en peso de relleno particulado, y preferiblemente en donde la cantidad de relleno particulado en la capa de poliéster primaria es inferior al 50%, más preferiblemente inferior al 20% y lo más preferible inferior al 10% en peso de la cantidad de relleno particulado en la capa de poliéster secundaria.
- 50 **17.** Una película de poliéster de acuerdo con la reivindicación 16, en donde las capas de poliéster primaria y secundaria contienen el mismo material de poliéster.
- 55 **18.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en donde la capa de poliéster primaria representa preferiblemente más del 50%, preferiblemente por lo menos el 60%, más preferiblemente por lo menos el 70% y lo más preferible de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 95% del espesor total de las capas de poliéster primaria y secundaria.
- 60 **19.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria comprende un absorbente de UV, preferiblemente un absorbente de UV seleccionado de benzofenonas, benzotriazoles, benzoxazinonas y triazinas, preferiblemente en donde la cantidad de absorbente de UV en la capa de poliéster primaria y/o secundaria está en el intervalo del 0,1% al 10% con respecto al peso total de la capa.
- 65 **20..** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde por lo menos una de las capas de poliéster primaria y secundaria comprende un antioxidante.
- 21.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una o más capas adicionales dispuestas en una o ambas superficies de la misma para formar una estructura compuesta

multicapa.

5 **22.** Una película de poliéster de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que muestra una resistencia al desprendimiento interlaminar después de 60 horas a 121° C y 1,2 bares de presión y 100% de humedad relativa de por lo menos 0,5 N, y/o una retención de la resistencia al desprendimiento interlaminar (R_{IPS}) después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa de por lo menos aproximadamente el 30%, en donde $R_{IPS} = (IPS_T/IPS_0) \times 100$, e IPS_0 e IPS_T son los valores de resistencia al desprendimiento interlaminar antes de la prueba de envejecimiento acelerado y después del envejecimiento acelerado durante 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa, respectivamente, y/o en donde la película de poliéster muestra una resistencia a la hidrólisis a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa de tal manera que el alargamiento a la rotura (ETB) de la película es por lo menos el 10% después de por lo menos 80 horas en dichas condiciones.

15 **23.** El uso de una película de poliéster orientada biaxialmente multicapa coextruida como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 como un componente de una célula fotovoltaica, en donde dicha célula fotovoltaica comprende un plano frontal, una o más capas de electrodos, una capa fotovoltaica activa y un plano posterior, particularmente en donde dicho plano posterior comprende la película de poliéster orientada biaxialmente coextruida.

20 **24.** Una célula fotovoltaica, en donde dicha célula fotovoltaica comprende un plano frontal, una o más capas de electrodos, una capa fotovoltaica activa y un plano posterior, en donde dicho plano posterior comprende una película de poliéster biaxialmente orientada multicapa coextruida como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

25 **25.** Una célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 24, en donde la capa de poliéster secundaria de la película de poliéster orientada biaxialmente coextruida es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15.

30 **26.** Una célula fotovoltaica de acuerdo con la reivindicación 25, en donde la capa de poliéster primaria de la película de poliéster orientada biaxialmente coextruida es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15.

27. Un proceso para la fabricación de una película de poliéster orientada biaxialmente multicapa coextruida que comprende una capa de poliéster primaria y una capa de poliéster secundaria distinta, en donde el proceso comprende:

35 (i) coextruir, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 280° C a 300° C, una composición de poliéster primaria y una composición de poliéster secundaria distinta, en donde el poliéster de dicha capa de poliéster primaria y dicha capa de poliéster secundaria es tereftalato de polietileno, en donde la composición de poliéster primaria y la composición de poliéster secundaria comprenden cada una un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado, en donde el ácido monocarboxílico ramificado tiene de 5 a 40 50 átomos de carbono, y en donde el éster de glicidilo está presente en el coextruido en forma de su producto de la reacción con por lo menos algunos de los grupos terminales del poliéster;

(ii) enfriar el coextruido;

(iii) estirar el coextruido enfriado en dos direcciones mutuamente perpendiculares: y

45 (iv) fijar por calor la película, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 200° C a 225° C, y en donde:

(i) el éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster secundaria en una cantidad de por lo menos el 0,65% en moles en base a la cantidad de poliéster en la capa,

50 (ii) el éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster primaria en una cantidad del 0,1% en moles al 0,65% en moles en base a la cantidad de poliéster en la capa, y

(iii) la concentración de éster de glicidilo en la capa secundaria $[GE_S]$, la concentración de éster de glicidilo en la capa primaria $[GE_P]$, y la concentración total de éster de glicidilo en la película multicapa $[GE_O]$ es tal que $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_O]$ es por lo menos del 0,7% en moles.

55 preferiblemente en donde dicha película de poliéster biaxialmente orientada multicapa coextruida es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

60 **28.** El uso de un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico ramificado, en donde el ácido monocarboxílico modificado tiene de 5 a 50 átomos de carbono, para mejorar la resistencia a la delaminación de una película de poliéster biaxialmente orientada multicapa coextruida, que comprende una capa de poliéster primaria y una capa de poliéster secundaria distinta, en donde el poliéster de dicha primera capa de poliéster primaria y dicha capa de poliéster secundaria es tereftalato de polietileno, en donde el éster de glicidilo está presente en tanto la capa de poliéster primaria como en la capa de poliéster secundaria en la forma de su producto de la reacción con por lo menos algunos de los grupos terminales del poliéster, y en donde:

65

- (i) el éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster secundaria en una cantidad de por lo menos el 0,65% en moles en base a la cantidad de poliéster en la capa,
- (ii) el éster de glicidilo está presente en la capa de poliéster primaria en una cantidad del 0,1% en moles al 0,65% en moles en base a la cantidad de poliéster en la capa, y
- (iii) la concentración de éster de glicidilo en la capa secundaria $[GE_S]$, la concentración de éster de glicidilo en la capa primaria $[GE_P]$, y la concentración total de éster de glicidilo en la película multicapa $[GE_O]$ es tal que $([GE_S]/[GE_P]) \times [GE_O]$ es por lo menos del 0,7% en moles.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

29. Un uso de acuerdo con la reivindicación 28 en donde dicha mejora en la resistencia a la delaminación se muestra durante un período prolongado en condiciones húmedas a temperaturas elevadas, como se mide después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa. y/o en donde dicha mejora en la resistencia a la delaminación se mide como la retención de la resistencia al desprendimiento interlaminar (R_{IPS}) después de 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa, y preferiblemente en donde R_{IPS} es por lo menos el 30%, en donde $R_{IPS} = (IPS_T/IPS_0) \times 100$, e IPS_0 e IPS_T son los valores de resistencia al desprendimiento interlaminar medidos antes de la prueba de envejecimiento acelerado y después del envejecimiento acelerado durante 60 horas a 121° C y 1,2 bar de presión y 100% de humedad relativa, respectivamente.

30. El uso de una película multicapa coextruida como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22 como un plano posterior en una célula fotovoltaica.

FIGURA 1

Fig.1.

