



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 854**

51 Int. Cl.:

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08G 69/08 (2006.01)

C08G 69/16 (2006.01)

C08G 69/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03738776 .8**

96 Fecha de presentación : **21.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1511626**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54

Título: **Procedimiento para producir una película plana multicapa que contiene una poliamida ramificada al azar, intrínsecamente exenta de gel.**

30

Prioridad: **12.06.2002 NL 1020830**

73

Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.06.2011

72

Inventor/es: **De Kroon, Jan y**
Brink, Ted

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.06.2011

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 854 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

Procedimiento para producir una película plana multicapa que contiene una poliamida ramificada al azar, intrínsecamente exenta de gel

5 La invención se refiere a un procedimiento para producir una película plana multicapa que contiene una capa de poliamida y una capa de otro polímero.

10 La técnica de producir películas planas multicapa y los problemas que pueden surgir en ello se describen en la publicación "Effects of flow instability in co-extruded films" Tappi Journal 1992, páginas 205-211. Uno de los problemas más importantes mencionados en dicha publicación es la aparición de desviaciones en la distribución del espesor de las diversas capas en el borde la película multicapa. Como una solución a este problema, se sugiere modificar la forma del troquel para una de las capas, con el fin de compensar la aparición de las diferencias de espesor. Este enfoque tiene el inconveniente de que la ventana de tratamiento, la cual debería tomarse en el sentido de establecer las estipulaciones de la máquina a las que se puede producir la película, se vuelve muy estrecha. Por ejemplo, la velocidad de salida y, así, la tasa de producción son limitadas y deben mantenerse dentro de estrechos límites, ya que el grado al que se produce el efecto secundario indeseado depende de la velocidad de salida y, así, la modificación requerida del troquel depende también de esa velocidad. Otra solución sugerida consiste en proporcionar un perfil de temperaturas en los troqueles. Esta solución tiene los mismos inconvenientes que los mencionados anteriormente. Se sugiere también alinear los pesos moleculares de los diversos materiales. Resultará claro que esto cambiará determinadas propiedades de los materiales y, así, también las propiedades de la película plana formada. Así, en muchos casos, no se obtendrá una película que tenga las propiedades deseadas.

20 La poliamida es un material que se aplica comúnmente en películas multicapa, y el problema descrito surge también cuando se aplica poliamida. Como norma, la capa de poliamida pretende impartir propiedades de barrera a la película, mientras que la capa del otro polímero imparte otra propiedad a la película, por ejemplo impermeabilidad al agua, resistencia al desgarre o un buen brillo.

25 La invención tiene por objetivo proporcionar un procedimiento para producir una película plana multicapa que contenga, además de una capa de poliamida, también al menos otro polímero y que se pueda aplicar en una amplia ventana de tratamiento sin que se requiera modificación alguna del troquel.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención al formar la capa de poliamida esencialmente a partir de poliamidas ramificadas al azar, compuestas al menos de unidades derivadas de:

- 30 a. monómeros AB, que se entiende que es un monómero que posee tanto un grupo ácido carboxílico (A) como un grupo amina (B),
- b. al menos un compuesto I, que es un ácido carboxílico (A_v) con una funcionalidad $v \geq 2$, o una amina (B_w) con una funcionalidad $w \geq 2$,
- 35 c. al menos un compuesto II, que es un ácido carboxílico (A_v) con una funcionalidad $v \geq 3$ o una amina (B_w) con una funcionalidad $w \geq 3$, siendo el compuesto II un ácido carboxílico si el compuesto I es una amina o siendo el compuesto II una amina si el compuesto I es un ácido carboxílico, en donde las cantidades de unidades derivadas de todos los ácidos carboxílicos y aminas en la poliamida satisfacen la fórmula 1

$$P < 1 / [(F_A - 1) \cdot (F_B - 1)] \quad (1)$$

en que:

$$P = [\sum(n_i \cdot f_i)]_X / \sum(n_i \cdot f_i)_Y \quad (2)$$

40 en que $P \leq 1$ y $X = A$ e $Y = B$, o $X = B$ e $Y = A$ y

$$F = \sum(n_i \cdot f_i^2) / \sum(n_i \cdot f_i) \quad (3)$$

respectivamente, para todos los ácidos carboxílicos (F_A) y aminas (F_B), en donde f_i es la funcionalidad de un ácido carboxílico (v_i) o una amina (w_i), n_i es el número de moles de un ácido carboxílico o amina, y la suma se realiza para todas las unidades derivadas de ácidos carboxílicos y aminas en la poliamida.

45 Esto proporciona películas con un aspecto muy uniforme, sin las irregularidades provocadas por geles. Las poliamidas ramificadas especificadas se conocen a partir del documento WO 00/35992, y las definiciones dadas en esta memoria para los diversos componentes en la fórmula anterior también se aplican en este caso. En particular, se entiende también que el compuesto I y el compuesto II son mezclas de varios ácidos carboxílicos que tienen la misma funcionalidad o mezclas de varias aminas que tienen la misma funcionalidad.

En la mayoría de los casos, cuando se utiliza la poliamida ramificada especificada como una capa de poliamida en la producción de una película plana multicapa, se demuestra que se evita la aparición de los efectos secundarios

indeseados también cuando se utilizan los troqueles rectangulares habituales. Así, es posible producir una película plana multicapa de una manera estable y a elevadas velocidades en una amplia ventana de tratamiento, sin modificación alguna de los troqueles.

Este efecto favorable se produce, en particular, cuando se utiliza polietileno como el otro polímero y, más en particular, cuando el polietileno es un polietileno no lineal. La producción de una película plana multicapa es una tecnología conocida per se, que emplea habitualmente la técnica de co-extrusión. En este caso, los materiales para las diversas capas se funden en extrusoras separadas y se transportan a un cabezal de la extrusora equipado con una o más aberturas de salida. Las diversas corrientes fundidas se ponen entonces en contacto en un estado fundido una con otra a través de toda la anchura deseada. Esto se puede realizar, por ejemplo, colocando los troqueles, de los cuales emergen los diversos materiales, uno directamente por encima del otro o en paralelo o poniendo en contacto los diversos materiales uno con otro ya en el cabezal y expulsando el producto multicapa formado a través de un troquel común. La película multicapa fundida, formada, se enfría luego y se enrolla. El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplear las técnicas conocidas de fabricación de películas planas multicapa.

Muy adecuada para la aplicación en el procedimiento de acuerdo con la invención es una poliamida ramificada en la que la unidad monómera predominante es caprolactama. La poliamida ramificada puede contener cantidades secundarias de una poliamida lineal, no ramificada, por ejemplo hasta 10% en peso. La poliamida también puede contener los aditivos habituales, por ejemplo agentes de injerto, lubricantes, antiestáticos, agentes anti-bloqueo, colorantes y estabilizantes. Esto último se aplica igualmente a la capa del otro polímero a comentar más abajo.

La poliamida consiste esencialmente en poliamida ramificada, lo que significa que, aparte de la poliamida ramificada, también puede estar presente una cantidad de poliamida no ramificada. Esta cantidad debería estar limitada de manera que no se perdieran en una medida inaceptable los efectos favorables del uso de la poliamida ramificada. Al menos el 50% de la poliamida en la capa de poliamida es poliamida ramificada y, más preferiblemente, al menos el 75%, e incluso el 90%. El efecto favorable de la presencia de la poliamida ramificada se manifiesta en mayor medida cuando toda la poliamida en la capa es poliamida ramificada. También se pueden utilizar como poliamidas ramificadas, mezclas de diferentes poliamidas ramificadas.

Materiales adecuados para la otra capa de polímero en el procedimiento de acuerdo con la invención son todos los polímeros formadores de película, en particular las formas ramificadas de los mismos. Especialmente adecuado como material para otra capa polímera es el polietileno. Ejemplos de polímeros de etileno adecuados son todos los homopolímeros termoplásticos que se pueden producir con los catalizadores conocidos tales como catalizadores Ziegler-Natta, Phillips y de metalloceno, de etileno y copolímeros de etileno que tienen, como comonómero, una o más α -olefinas con 3-10 átomos de C, en particular propileno, isobuteno, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. La cantidad de comonómero se encuentra normalmente entre 0 y 50% en peso, preferiblemente entre 5 y 35% en peso. También se conocen polietilenos de este tipo tales como, por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE- siglas en inglés), polietileno de baja densidad (LDPE- siglas en inglés), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE- siglas en inglés) y polietileno lineal de muy baja densidad (VL(L)DPE- siglas en inglés). Se prefieren polímeros de etileno no lineales. Además, polipropileno ramificado con un índice de flujo de fusión preferiblemente entre 0,5 y 5 g/10 min es muy adecuado como un material para la otra capa de polímero. Polietilenos adecuados tienen una densidad entre 860 y 970 kg/m³.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención, en particular en lo que se refiere a la anchura de la ventana de tratamiento, se vuelven particularmente manifiestas cuando como otro polímero se utiliza polietileno no lineal. Ejemplos del mismo son el LDPE y el HDPE descritos anteriormente.

Como norma, en el procedimiento de acuerdo con la invención la capa de poliamida es preferiblemente adyacente a la capa del otro polímero. Se ha encontrado que la aplicación de la capa de poliamida y la capa del otro polímero como capas funcionales adyacentes, directamente conectadas una a otra o conectadas mediante una capa adhesiva, proporcionan una película plana de un espesor muy uniforme, también en los bordes de la película. Así, las capas pueden estar directamente adyacentes una con otra, pero también puede estar presente entre las capas una capa adhesiva. Capas adhesivas entre la poliamida y el otro polímero también se aplican de acuerdo con el estado conocido de la técnica y, así, son conocidas per se. Capas adhesivas conocidas de este tipo también se pueden aplicar en el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto mismo se aplica a materiales que se pueden mezclar en el otro polímero con el fin de fomentar la adhesión a la capa de poliamida. Si el polietileno se utiliza como polímero para la otra capa, materiales adecuados para una capa adhesiva son, por ejemplo, poliolefinas modificadas tales como LDPE, LLDPE, PE de metalloceno, polietileno-alcohol vinílico, polietileno-ácido acrílico, polietileno-ácido metacrílico y polopropileno, que están injertados con al menos un compuesto seleccionado del grupo de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, por ejemplo ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico y anhídridos, ésteres de carácter ácido, imidas de carácter ácido e iminas de carácter ácido de los mismos. Copolímeros modificados de etileno y los ácidos dicarboxílicos antes mencionados también se pueden aplicar como capa adhesiva en la manera indicada.

5 Si las capas se encuentran directamente adyacentes una con otra, la capa del otro polímero consiste preferiblemente en una mezcla de ese polímero y un material al que se describe anteriormente como adecuado como una capa adhesiva con el fin de fomentar la adhesión entre la capa del otro polímero y la poliamida. En el caso de que el polietileno sea el otro polímero, la poliolefina modificada antes mencionada está preferiblemente presente en la mezcla en calidad de un promotor de la adhesión.

La capa de poliamida también puede estar adyacente a una capa del otro polímero en las dos caras, por ejemplo una capa de LDPE, y viceversa. La película formada tiene entonces, por ejemplo, una estructura de sándwich de PA-LDPE-PA o de LDPE-PA-LDPE.

10 Además de las capas mencionadas, también se pueden colocar sobre la capa de poliamida o la capa del otro polímero una o más de otras capas funcionales, siendo preferible que la capa de poliamida y la capa del otro polímero estén adyacentes una con otra. Otras capas que a menudo se utilizan en una película plana multicapa son aquellas que consisten, por ejemplo, en etileno-alcohol vinílico y ionómeros.

15 El espesor total de las películas multicapa que se producen en la práctica como película plana multicapa y que también se producen mediante el procedimiento de acuerdo con la invención oscila entre 20 y 300 μm . En el procedimiento de acuerdo con la invención, la capa del otro polímero, por ejemplo la capa de polietileno en la película plana multicapa, tiene preferiblemente un espesor de al menos 10 μm . El límite superior del espesor viene dado por la aplicación pretendida y las propiedades requeridas para ello y, en la práctica, se extiende a aproximadamente 100 μm . La capa de poliamida ramificada tiene un espesor de al menos 2 μm y, preferiblemente, de al menos el 20% del espesor de la capa de poliolefina, hasta un máximo de 150, preferiblemente 100 μm . Cualesquiera otras capas presentes que 20 tengan espesores de este tipo son capaces de realizar su función pretendida durante el proceso de producción o en la película plana multicapa a formar.

25 Las tasas de producción aplicadas en el procedimiento de acuerdo con la invención demuestran poder ser elegidas mayores que cuando se utiliza la poliamida no ramificada convencional. Han demostrado ser posibles en el procedimiento de acuerdo con la invención velocidades de hasta un factor de 2 o incluso 4 mayor que cuando se utiliza poliamida no ramificada, lo cual, así, tiene una ventana operativa acusadamente mayor que el procedimiento conocido.

La invención se refiere, además, a una película plana multicapa que contiene una capa de poliamida y una capa de otro polímero, en donde la capa de poliamida está esencialmente formada por poliamidas intrínsecamente exentas de gel y ramificadas al azar, según se describe antes en esta memoria. La película multicapa combina un alto grado de lisura y está exenta de gel.

30 La invención se explicará con referencia a los siguientes ejemplos y experimentos comparativos.

Disposición experimental y proceso

35 Se produjo una película plana de cinco capas constituida por polietileno de 30 μm /capa adhesiva de 5 μm /poliamida de 30 μm /capa adhesiva de 5 μm /polietileno de 30 μm . En calidad de polietileno se hizo uso de un LDPE con un índice de flujo de fusión de 4,4 g/10 min y en calidad de capa adhesiva Yparex™ 0H042, un LLDPE modificado con MZA. En calidad de nilón no ramificado se hizo uso de Akulon F 132-E (viscosidad relativa 3,2), en calidad de poliamida ramificada, una poliamida preparada a partir de 97 partes en peso de caprolactama, 0,62 partes en peso de bis-hexametilentriamina, 0,42 partes en peso de ácido adípico y 0,71 partes en peso de ácido benzoico con una viscosidad relativa en ácido fórmico de 2,80, en calidad de polímero. Este polímero se post-condensó en la fase sólida hasta una viscosidad relativa de 2,95 y se proporcionó con agente de injerto y lubricante.

40 La película se produjo en una cadena de extrusión equipada con una extrusora sencilla de 60 mm para fundir y extrudir la poliamida y con dos extrusoras de 45 mm para fundir polietileno y la capa adhesiva, respectivamente. En las extrusoras se mantuvo un perfil de temperaturas ascendente, aumentando para el nilón desde 215 a 280°C, aumentando para el polietileno desde 170 a 230°C y aumentando para la capa adhesiva desde 170 a 210°C. La salida de las extrusoras se conectó a una caja negra, en donde los polímeros fundidos se suministraron en la configuración de 45 capas indicada a un troquel que tenía cinco ranuras rectangulares paralelas de aprox. 125 cm de anchura. La temperatura del troquel era 280-290°C.

Experimento Comparativo A

50 Se produjo una película de cinco capas de la manera descrita anteriormente a una tasa de producción de 7,5 m/min y con una anchura de 115 cm. La poliamida no ramificada se utilizó en calidad de poliamida. Virtualmente, no demostró estar presente poliamida alguna a lo largo de una distancia de aprox. 13 cm en las dos caras de la película.

Ejemplos I – III

Se repitió el Experimento Comparativo A, excepto que la poliamida ramificada se utilizó en calidad de poliamida. La producción se ajustó sucesivamente a 7,5, 15 y 30 m/min. La poliamida en la capa producida demostró estar presente a través de virtualmente toda la anchura de la película

5 Experimento Comparativo B

Se repitió el ejemplo con la tasa de producción de 30 m/min con la poliamida no ramificada bajo las mismas condiciones que la poliamida ramificada. Disminuyó la estabilidad del procedimiento y no demostró estar presente poliamida a lo largo de los bordes a lo largo de una anchura de 13 cm.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para producir una película plana multicapa que contiene una capa de poliamida y una capa de otro polímero, caracterizado porque la capa de poliamida comprende al menos un 50%, con respecto a la cantidad total de poliamida, de poliamidas intrínsecamente exentas de gel y ramificadas al azar, compuestas al menos de unidades derivadas de:

- 5 a. monómeros AB, que se entiende que es un monómero que posee tanto un grupo ácido carboxílico (A) como un grupo amina (B),
- b. al menos un compuesto I, que es un ácido carboxílico (A_v) con una funcionalidad $v \geq 2$ o una amina (B_w) con una funcionalidad $w \geq 2$,
- 10 c. al menos un compuesto II, que es un ácido carboxílico (A_v) con una funcionalidad $v \geq 3$ o una amina (B_w) con una funcionalidad $w \geq 3$, siendo el compuesto II un ácido carboxílico si el compuesto I es una amina o siendo el compuesto II una amina si el compuesto I es un ácido carboxílico, en donde las cantidades de unidades derivadas de todos los ácidos carboxílicos y aminas en la poliamida satisfacen la fórmula 1

$$P < 1 / [(F_A - 1) \cdot (F_B - 1)] \quad (1)$$

en que:

15
$$P = [\sum(n_i \cdot f_i)]_X / \sum(n_i \cdot f_i)_Y \quad (2)$$

en que $P \leq 1$ y $X = A$ e $Y = B$, o $X = B$ e $Y = A$ y

$$F = \sum(n_i \cdot f_i^2) / \sum(n_i \cdot f_i) \quad (3)$$

20 respectivamente, para todos los ácidos carboxílicos (F_A) y aminas (F_B), en donde f_i es la funcionalidad de un ácido carboxílico (v_i) o una amina (w_i), n_i es el número de moles de un ácido carboxílico o amina, y la suma se realiza para todas las unidades derivadas de ácidos carboxílicos y aminas en la poliamida.

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el otro polímero es polietileno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el polietileno es un polietileno no lineal.

4.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la capa de poliamida y la capa del otro polímero están adyacentes una con otra.