

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 385**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**B32B 7/02** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

**C08G 69/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2010 E 10738486 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2395044**

54 Título: **Película termorretráctil**

30 Prioridad:

**04.02.2009 JP 2009024004**

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

**18.12.2015**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(100.0%)**

**5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**KATO, TOMONORI**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PALMERO, Fe**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 554 385 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Película termorretráctil

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una película termorretráctil, particularmente, a una película termorretráctil excelente en propiedades de barrera frente a los gases y transparencia que es adecuada para productos de carne procesados con envasado retráctil, tales como jamón y salchichas, y productos de marisco procesados.

10

**Técnica anterior**

Se han usado ampliamente películas de barrera frente a los gases para envasar bloques de carne, productos de carne procesados, tales como jamón y salchichas, y productos de marisco procesados para proteger los productos del deterioro, alteración del color y pardeamiento durante su almacenamiento y distribución. Para envasar estos alimentos, se han usado ampliamente películas termorretráctiles porque se obtiene un aspecto atractivo mediante termorretracción del material de envasado para envolver de manera apretada el contenido. Una película laminada con poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) se conoce como una película termorretráctil, de barrera frente a los gases. Sin embargo, puesto que el PVDC incluye cloro, la incineración de PVDC genera dioxinas. Por tanto, se ha demandado un material de envasado libre de cloro.

Como resina de barrera frente a los gases libre de cloro, se han conocido resinas de poliamida, tal como nailon 6 y poli-m-xililenadipamida (N-MXD6) y copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH). N-MXD6 es adecuada como material para envasar alimentos debido a sus excelentes propiedades de barrera frente al oxígeno incluso en atmósfera de alta humedad e incluso tras tratamiento térmico para esterilización, tal como ebullición y esterilización en autoclave, y alta resistencia mecánica. Por tanto, se han dado a conocer su uso como material laminado con una película de base de poliolefina (por ejemplo, documento de patente 1) y su uso como una mezcla con un polímero diferente tal como nailon 6 (por ejemplo, documento de patente 2).

Se describen películas termorretráctiles que comprende de 0,1 a 5 partes en masa de poliolefina modificada añadida a 100 partes en masa de poliamida en el documento de patente 3. La resina de poliamida comprende del 55 al 85% en masa de poliamida alifática y del 15 al 45% en masa de unidades de poliamida con grupo xilileno.

Se describe una película de múltiples capas termorretráctil que comprende una capa de poliamida en el documento de patente 4. El ejemplo 2 del documento describe una película de 5 capas que contiene una capa de poliamida C' que contiene un copolímero de poliamida que se obtiene a partir de m-xililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico. No se proporciona información de las cantidades relativas de ácido adípico y ácido isoftálico en el copolímero de poliamida.

Documento de patente 1: JP 5-57855A

Documento de patente 2: JP 5-261874A

Documento de patente 3: JP 2001-310386 A

45

Documento de patente 4: EP 0 987 103 A1

**Divulgación de invención**

Una película estirada de N-MXD6 es menos retráctil en comparación con una película de polipropileno y una película de poliestireno. Para mejorar la capacidad de retracción, es necesario que la temperatura de estiramiento disminuya. Sin embargo, el estiramiento en frío reduce la transparencia de la película estirada resultante. Por tanto, ha sido difícil obtener una película estirada de N-MXD6 que combine alta transparencia y alta capacidad de retracción.

Un objeto de la invención es solucionar el problema anterior y proporciona una película termorretráctil que combina propiedades de barrera frente a los gases alta, alta capacidad de retracción y alta transparencia.

Como resultado de una extensa investigación, el inventor ha encontrado que una resina de poliamida que tiene un intervalo limitado de velocidad de cristalización que se logra mediante una composición de monómeros específica proporciona una película estirada (película estirada de poliamida) que tiene alta transparencia incluso cuando se estira a temperatura inferior para obtener alta capacidad de termorretracción y que tiene también buenas propiedades de barrera frente a los gases. La presente invención se basa en este hallazgo.

Por tanto, la presente invención se refiere a una película termorretráctil que comprende al menos una capa de barrera frente a los gases (A) que comprende una película estirada de una resina de poliamida que se obtiene a partir de un componente de diamina que comprende el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente

65

de ácido dicarboxílico que comprende del 80 al 98% en moles de ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y del 2 al 20% en moles de ácido isoftálico.

5 La presente invención se refiere además a una película termorretraída obtenida tratando térmicamente la película termorretráctil mencionada anteriormente.

10 La presente invención se refiere además a un método de producción de una película termorretráctil que comprende una etapa de estirar monoaxial o biaxialmente una película de una resina de poliamida que se obtiene a partir de un componente de diamina que comprende el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que comprende del 80 al 98% en moles de ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y del 2 al 20% en moles de ácido isoftálico.

15 Según la presente invención, se proporciona una película termorretráctil que comprende una capa de resina de poliamida (película estirada de poliamida), en la que la capa de resina de poliamida tiene una capacidad de termorretracción suficiente para uso práctico junto con excelentes propiedades de barrera frente al oxígeno y transparencia. Puesto que las propiedades de barrera frente a los gases se reducen poco incluso tras tratamiento de ebullición o tratamiento de esterilización en autoclave y se recuperan inmediatamente, la película termorretráctil es adecuada como material de envasado para alimentos, medicamentos, cosméticos, productos industriales, etc.

## 20 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

25 La resina de poliamida usada en la presente invención se produce mediante la policondensación de un componente de diamina que comprende el 70% en moles o más (incluyendo el 100%) de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que comprende del 80 al 98% en moles de ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y del 2 al 20% en moles de ácido isoftálico.

30 La resina de poliamida se produce mediante policondensación en estado fundido, por ejemplo, calentando una sal de nailon de m-xililendiamina, ácido adípico y ácido isoftálico en presencia de agua a presión y permitiendo que avance la polimerización en estado fundido al tiempo que se retira el agua añadida y el agua eliminada mediante condensación. Alternativamente, la resina de poliamida se produce añadiendo directamente m-xililendiamina a una mezcla fundida de ácido adípico y ácido isoftálico y permitiendo que avance la policondensación a presión atmosférica. En este método, se permite que la policondensación avance añadiendo de manera continua m-xililendiamina para elevar la temperatura del sistema de reacción manteniendo de ese modo el sistema de reacción a una temperatura superior a los puntos de fusión de oligoamida y poliamida que se forman y evitando que el sistema de reacción solidifique.

35 La viscosidad relativa de la poliamida que tiene un peso molecular relativamente bajo obtenida mediante polimerización en estado fundido es generalmente de 2,28 o menos cuando se mide usando una disolución de 1 g de resina de poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico al 96% (lo mismo se aplica a continuación). Si la viscosidad relativa tras la polimerización en estado fundido es de 2,28 o menos, se obtiene una resina de poliamida de alta calidad con poca gelificación, alteración del color y blanqueamiento. Sin embargo, cuando se prepara para dar una película, etc., puede producirse adelgazamiento debido a su baja viscosidad. Además, el grosor de una capa de poliamida puede volverse irregular cuando se lamina con una película de poliolefina, haciendo de ese modo que la producción de un material laminado de múltiples capas sea difícil. Por tanto, la poliamida que tiene un peso molecular relativamente bajo obtenida mediante polimerización en estado fundido se somete entonces a polimerización en estado sólido, si es necesario. La polimerización en estado sólido se realiza calentando un gránulo o polvo de una resina de poliamida de peso molecular relativamente bajo desde 150°C hasta su punto de fusión a presión reducida o en una atmósfera de gas inerte. La viscosidad relativa de la poliamida sometida a polimerización en estado sólido es preferiblemente de 2,3 a 4,2. Dentro de este intervalo, se obtienen una buena película libre de adelgazamiento y una película de múltiples capas que tiene una capa de poliamida con poco grosor irregular.

40 El componente de diamina para el material de partida de la resina de poliamida comprende el 70% en moles o más, preferiblemente el 80% en moles o más, y más preferiblemente el 90% en moles o más (cada uno incluyendo el 100%) de m-xililendiamina. Dentro del intervalo del 70% en moles o más, la resina de poliamida resultante presenta excelentes propiedades de barrera frente a los gases.

45 Los ejemplos de la diamina que puede usarse en combinación con m-xililendiamina incluyen diaminas alifáticas, tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina y nonametilendiamina; diaminas aromáticas, tales como p-fenilendiamina y p-xililendiamina; y diaminas alicíclicas, tales como bis(aminometil)ciclohexano, aunque sin limitarse a las mismas.

50 El componente de ácido dicarboxílico para el material de partida de la resina de poliamida comprende del 80 al 98% en moles, preferiblemente del 80 al 97% en moles, más preferiblemente del 85 al 97% en moles, y todavía más preferiblemente del 85 al 95% en moles de ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal incluyen ácido dicarboxílico alifático, tal como ácido

succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico, prefiriéndose ácido adípico.

5 El componente de ácido dicarboxílico comprende además del 2 al 20% en moles, preferiblemente del 3 al 20% en moles, más preferiblemente del 3 al 15% en moles, y todavía más preferiblemente del 5 al 15% en moles de ácido isoftálico. Si es menos del 2% en moles, la cristalización no se retarda suficientemente, lo que hace difícil mejorar la capacidad de estiramiento a temperatura inferior al tiempo que se mantienen las propiedades de barrera frente a los gases. Si se estira a una temperatura superior para obtener una película estirada que muestra una termorretracción del 30% o más a 150°C, la opacidad de tal película supera el 2%/30 µm. Por tanto, si el contenido de ácido isoftálico es inferior al 2% en moles, no puede obtenerse una película estirada que combine alta termorretracción y alta transparencia. Si el contenido de ácido isoftálico supera el 20% en moles, la velocidad de cristalización disminuye enormemente, pero la temperatura de transición vítrea aumenta requiriendo una alta temperatura de estiramiento, no pudiendo lograr una termorretracción del 20% o más a 150°C. Si la capacidad de cristalización disminuye excesivamente por el aumento del contenido de ácido isoftálico hasta más del 20% en moles, es posible que los gránulos se fusionen entre sí en el proceso de secado o es posible que el gránulo y el polvo se fusionen entre sí en la polimerización en estado sólido, haciendo que la producción de resina de poliamida sin procesar sea difícil.

La resina de poliamida usada en la invención puede cristalizar y tiene un tiempo medio de cristalización de 70 a 5000 s, preferiblemente de 80 a 5000 s, más preferiblemente de 80 a 2500 s, y todavía más preferiblemente de 100 a 1000 s cuando se mide mediante un método de intensidad de luz despolarizada en el que la resina de poliamida cristaliza de manera isotérmica a 140°C. Controlando el tiempo medio de cristalización de la resina de poliamida a 70 s o más, pueden evitarse el blanqueamiento y los defectos de formación atribuibles a la cristalización durante la operación de estirado. Si el tiempo medio de cristalización supera 5000 s, la capacidad de cristalización se reduce excesivamente, aunque se mejora la capacidad de fabricación. Por tanto, si la capa de poliamida se ablanda desfavorablemente durante el tratamiento con agua caliente, es probable que se provoque la deformación desfavorable de los productos fabricados, tales como envases. Además, es probable que los gránulos se fusionen entre sí en el proceso de secado o es probable que el gránulo y el polvo se fusionen entre sí en la polimerización en estado sólido, haciendo que la producción de resina de poliamida sin procesar sea difícil. Regulando el contenido de ácido isoftálico en el componente de ácido dicarboxílico dentro del 2 al 20% en moles, preferiblemente del 3 al 20% en moles, se obtiene el tiempo medio de cristalización en el intervalo anterior.

El método de intensidad de luz despolarizada es una técnica de determinación del grado de cristalización de una resina. Cuando una muestra de resina amorfa o fundida cristaliza, el grado de birrefringencia (despolarización) de la luz polarizada que se transmite a través de la muestra aumenta a medida que la cristalización avanza. Específicamente, usando un aparato equipado con una fuente de luz, dos placas de polarización perpendiculares entre sí y un elemento receptor de luz, se permite que una muestra de resina amorfa o fundida cristalice de manera isotérmica entre dos placas de polarización. El grado de birrefringencia (despolarización) de la luz polarizada que se transmite a través de la muestra aumenta a medida que la cristalización avanza. Simultáneamente, la cantidad de luz que alcanza el elemento receptor de luz tras pasar a través de la placa de polarización dispuesta aguas abajo de la trayectoria óptica aumenta a medida que la cristalización avanza, y la cantidad de luz alcanza finalmente un valor constante. Midiendo la cantidad de luz (intensidad), puede determinarse el grado de cristalización. La cristalización isotérmica se lleva a cabo a una temperatura constante no más alta que el punto de fusión y no más baja que el punto de transición vítrea de la muestra de resina amorfa o fundida. El tiempo medio de cristalización al que se hace referencia en el presente documento es el tiempo transcurrido tras sumergirse la muestra de resina amorfa o fundida en un baño de aceite mantenido a 140°C y hasta que la cantidad de luz transmitida alcanza la mitad del valor constante (cristalización de la mitad de la cantidad de muestra) y se usa como índice de velocidad de cristalización.

El coeficiente de transmisión de oxígeno de la capa de barrera frente a los gases (A) (película estirada de poliamida) medido a 23°C y el 60% de HR es preferiblemente de 0,01 a 0,15 cc·mm/m<sup>2</sup>·día·atm. Si es de 0,15 cc·mm/m<sup>2</sup>·día·atm o menos, no es necesario que la capa de barrera frente a los gases (A) sea excesivamente gruesa para almacenar bien el contenido envasado, y por tanto, la capacidad de estiramiento es buena para dar una película estirada de poliamida con buena transparencia y capacidad de termorretracción a 150°C.

Una película termorretráctil que está hecha de una película estirada de poliamida de sólo una única capa o de múltiples capas (capa de barrera frente a los gases (A)) se produce estirando una película sin procesar de una o más capas de resina de poliamida obtenida mediante un método de formación de película conocido, tal como el método de troquel en T y el método de troquel circular (método de inflación). La temperatura de extrusión de la masa fundida es preferiblemente del punto de fusión + 5°C al punto de fusión + 40°C y más preferiblemente del punto de fusión + 10°C al punto de fusión + 30°C. Dentro de los intervalos anteriores, pueden evitarse la descomposición, gelificación, alteración del color y formación de espuma. El estiramiento puede llevarse a cabo monoaxial o biaxialmente, prefiriéndose el estiramiento biaxial debido a que la capacidad de termorretracción de la película estirada de poliamida resultante es buena. El método de estiramiento que puede usarse puede incluir estiramiento monoaxial conocido, estiramiento biaxial simultáneo y estiramiento biaxial sucesivo. La temperatura de estiramiento es preferiblemente de 90 a 160°C y más preferiblemente de 110 a 150°C. Si es de 90°C o superior, pueden evitarse defectos de estiramiento y blanqueamiento de la película estirada resultante. Si es de 160°C o inferior, la película estirada obtenida tiene buena capacidad de termorretracción, mostrando una termorretracción del 30% o más a

150°C.

El producto de las razones de estiramiento en MD y TD es preferiblemente de 4 a 25 veces, más preferiblemente de 9 a 25 veces, y todavía más preferiblemente de 12 a 20 veces, al tiempo que se toma la razón de estiramiento en la dirección no estirada como 1. La razón de estiramiento en cada una de MD y TD es preferiblemente de 2 veces o más y más preferiblemente de 3 veces o más. Si el producto es de 4 veces o más, la película está bien orientada mediante estiramiento y tiene buenas propiedades de barrera frente al oxígeno y resistencia mecánica. Si es de 25 veces o menos, la película no se rompe durante el estiramiento y tiene una termorretracción del 20% o más, preferiblemente del 30% o más a 150°C.

El valor de opacidad de la capa de barrera frente a los gases (A) (película estirada de poliamida) así obtenida es del 2%/30  $\mu\text{m}$  o menos. Según la presente invención, puede obtenerse una alta transparencia de un valor de opacidad del 0,1%/30  $\mu\text{m}$ . La termorretracción es del 20 al 80% y preferiblemente del 30 al 80% mediante una razón de área cuando se mide usando una película de 25  $\mu\text{m}$  de grosor a 150°C.

La capa de barrera frente a los gases (A) puede prepararse para dar una película termorretráctil de múltiples capas en combinación con una capa de película de otra resina termoplástica. Por ejemplo, se obtiene una película termorretráctil de múltiples capas termosellable con flexibilidad y resistencia a impactos mejorada laminando la capa de barrera frente a los gases (A) y una película de polipropileno por medio de una capa adhesiva.

Se produce una película termorretráctil de múltiples capas, por ejemplo, laminando la capa de barrera frente a los gases (A) (película estirada de poliamida) con una película de resina termoplástica que puede estar no estirada, estirada monoaxialmente o estirada biaxialmente (método de laminación). Las películas pueden laminarse por medio de una capa adhesiva y una película de resina termoplástica puede laminarse en cada lado de la película estirada de poliamida. Los ejemplos de la resina termoplástica incluyen polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, poliestireno, poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno), y poliolefina modificada. Estas resinas pueden usarse solas o en combinación de dos o más. La película de resina termoplástica puede ser una película de una única capa o una película de múltiples capas. Los ejemplos de la resina para formar la capa adhesiva incluyen producto modificado obtenido mediante el injerto de anhídrido maleico en un polímero, tal como copolímero de etileno-acetato de vinilo, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, y polipropileno y poliéster, y una composición de resina compuesta principalmente por el producto modificado por injerto.

Alternativamente, se obtiene una película termorretráctil de múltiples capas coextruyendo en estado fundido la capa de barrera frente a los gases (A), una resina adhesiva y una resina termoplástica para dar una película sin procesar de múltiples capas y estirando monoaxial o biaxialmente la película sin procesar de múltiples capas de la misma manera que se describió anteriormente (método de estiramiento de múltiples capas). Específicamente, se obtiene una película termorretráctil de múltiples capas formando una película sin procesar de múltiples capas mediante un método de formación de película, tal como el método de troquel en T de coextrusión y el método de troquel circular de coextrusión (método de inflación), y estirando la película sin procesar de múltiples capas con el mismo método de estiramiento, temperatura de estiramiento y razón de estiramiento que en la producción de la película estirada termorretráctil compuesta por una película estirada de poliamida de sólo una única capa o de dos o más capas.

La película termorretráctil de múltiples capas de la invención obtenida mediante un método de laminación o un método de estiramiento de múltiples capas tiene una estructura de capas, por ejemplo, pero sin limitarse a, una estructura de tres capas (A)/(B)/(C) de tres clases y una estructura de cinco capas (C)/(B)/(A)/(B)/(C) de tres clases, en la que A es una capa de barrera frente a los gases, B es una capa adhesiva y C es una capa de resina termoplástica.

En la película termorretráctil de la invención que está hecha de sólo una única capa o de dos o más capas de películas estiradas de poliamida (capa de barrera frente a los gases (A)), el grosor de cada capa de barrera frente a los gases (A) es preferiblemente 2 a 50  $\mu\text{m}$ . En la película termorretráctil de múltiples capas, el grosor es preferiblemente de 2 a 50  $\mu\text{m}$  para la capa A, de 2 a 20  $\mu\text{m}$  para la capa B, de 10 a 100  $\mu\text{m}$  para la capa C y de 20 a 200  $\mu\text{m}$  en total.

Para mejorar la flexibilidad y la resistencia a impactos, en la capa de barrera frente a los gases (A) puede incluirse, si es necesario, una poliamida alifática, tal como nailon 6, nailon 66 y nailon 6-66, un ionómero o un elastómero termoplástico, tal como copolímero de  $\alpha$ -olefina, siempre que los efectos de la invención, es decir, propiedades de barrera frente a los gases alta, alta capacidad de retracción y alta transparencia, no se vean afectadas de manera adversa. Además, pueden añadirse un agente antiestático, un lubricante, un agente de desmoldeo, un antioxidante, un absorbente de ultravioleta, un filossilicato, una sal inorgánica u orgánica de metal tal como Co, Mn y Zn, y complejo. Estas resinas y aditivos opcionales pueden combinarse en seco o amasarse en estado fundido en una prensa extrusora de un único husillo o de doble husillo.

El material de envasado y otros materiales obtenidos a partir de la película termorretráctil de la invención se

calientan para la retracción preferiblemente a de 80 a 170°C y más preferiblemente a de 100 a 160°C. Si se somete a termorretracción a 80°C o más, el material se retrae lo suficiente como para envolver de manera apretada el contenido que va a almacenarse y no se producen defectos tales como arrugas que deterioran el aspecto de los productos envasados. Si se somete a termorretracción a 170°C o menos, la superficie del contenido no se deteriora.

5

## Ejemplos

La presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, debe indicarse que el alcance de la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos. Los métodos de evaluaciones usados en los ejemplos y ejemplos comparativos se describen a continuación.

10

### (1) Viscosidad relativa

En 100 cc de ácido sulfúrico al 96%, se disolvió 1 g de resina de poliamida pesada con precisión a de 20 a 30°C con agitación. Inmediatamente tras la disolución completa, se pusieron 5 cc de la disolución en un viscosímetro Cannon-Fenske. Se permitió que el viscosímetro reposara durante 10 min en una cámara termostática mantenida a 25°C ± 0,03°C y entonces se midió el tiempo de goteo (t). También se midió de la misma manera el tiempo de goteo de ácido sulfúrico al 96% (t<sub>0</sub>). Usando el t y t<sub>0</sub> medidos, se calculó la viscosidad relativa mediante la siguiente fórmula (A):

20

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0 \quad (A).$$

### (2) Tiempo medio de cristalización

Medido mediante un método de intensidad de luz despolarizada usando un aparato de medición de la velocidad de cristalización de polímero "modelo MK701" fabricado por Kotaki Seisakusho Co., Ltd., en las siguientes condiciones.

25

Temperatura de fusión de la muestra: 260°C

Tiempo de fusión de la muestra: 3 min

30

Temperatura del baño de cristalización: 140°C

### (3) Opacidad

35

Medida según la norma JIS K-7105 (ASTM D-1003) usando un medidor de color/turbidímetro COH-300A fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

### (4) Coeficiente de transmisión de oxígeno

40

Medido según la norma JIS K-7126 (ASTM D3985) usando un medidor de transmitancia de oxígeno (modelo OX-TRAN 10/50A) fabricado por Modern Controls Corp. a 23°C y el 60% de humedad relativa. Se calculó el coeficiente de transmisión de oxígeno a partir de la transmisión de oxígeno medida y el grosor de la muestra.

### (5) Termorretracción a 150°C

45

Se extrajo un cuadrado de 10 cm x 10 cm de la parte central de una película estirada de poliamida de 25 μm de grosor. Entonces, se trató térmicamente la película con un secador de aire caliente a 150°C durante 30 s. Se calculó la retracción a partir de las áreas de los cuadrados antes y después del tratamiento térmico.

50

## EJEMPLO 1

En un recipiente de reacción con camisa equipado con un dispositivo de agitación, un condensador parcial, un condensador, un termómetro, un recipiente de goteo y una entrada de nitrógeno, se cargaron ácido adípico y ácido isoftálico en una razón molar de 96:4. Tras reemplazar completamente la atmósfera interna por nitrógeno, se hizo que el componente de ácido dicarboxílico fluyera calentando hasta 170°C en corriente de nitrógeno, y entonces, se añadió gota a gota m-xililendiamina con agitación. Durante la adición, se elevó de manera continua la temperatura interna hasta 245°C al tiempo que se retiraba el agua que se destiló a medida que se añadía m-xililendiamina fuera del sistema de reacción a través del condensador parcial y el condensador.

60

Tras la adición gota a gota de m-xililendiamina, se elevó de manera continua la temperatura interna hasta 255°C y se continuó la reacción durante 15 min. Después de eso, se redujo de manera continua la presión interna hasta 600 mmHg a lo largo de 10 min y la reacción continuó adicionalmente durante 40 min al tiempo que se elevaba de manera continua la temperatura de reacción hasta 260°C. Tras la reacción, se descargó el polímero en una forma de hebra de la boquilla en la parte inferior del recipiente de reacción bajo una presión de nitrógeno de 0,2 MPa. Se enfrió la hebra y se cortó para dar gránulos (poliamida 1). La viscosidad relativa de la poliamida 1 obtenida era de

65

2,1 y el punto de fusión era de 234°C.

Se cargaron los gránulos en un calentador de tambor giratorio inoxidable y se hizo girar el tambor a 5 rpm. Tras reemplazar completamente la atmósfera interna por nitrógeno, se calentó el sistema de reacción desde temperatura ambiente hasta 140°C en una pequeña cantidad de flujo de nitrógeno. Tras alcanzar 140°C, se redujo la presión del sistema de reacción hasta 1 torr y se calentó el sistema de reacción hasta 180°C a lo largo de 110 min. Tras alcanzar la temperatura 180°C, se permitió que la polimerización en estado sólido avanzara adicionalmente a la misma temperatura durante 180 min.

Tras la reacción, se detuvo la evacuación y se redujo la temperatura bajo flujo de nitrógeno. Cuando la temperatura alcanzó 60°C, se sacaron los gránulos del calentador (poliamida 2). La poliamida 2 tenía una viscosidad relativa de 2,5, un punto de fusión de 234°C y un punto de transición vítrea de 91°C. Se extruyó en estado fundido la poliamida 2 a partir de una prensa extrusora de doble husillo (PTM-30 fabricada por Plabor Co., Ltd.) a 260°C y se preparó para dar una película no estirada de una única capa de 400  $\mu\text{m}$  de grosor mediante un método de rodillo de enfriamiento de troquel en T. El tiempo medio de cristalización de la película obtenida era de 90 s.

La película no estirada de una única capa así obtenida se estiró biaxialmente en MD y TD simultáneamente a una temperatura de estiramiento de 115°C y una razón de estiramiento de MD x TD = 4 x 4 veces mediante una máquina de estiramiento biaxial (de tipo Tenter fabricada por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.) para obtener una película estirada que tiene una opacidad/30  $\mu\text{m}$  del 1,1% y un coeficiente de transmisión de oxígeno de 0,06  $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ .

Entonces se midió la película estirada obtenida para determinar la termorretracción mediante calentamiento en una secadora de aire caliente a 150°C. La termorretracción a 150°C era del 33%. En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO 2

Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido (poliamida 3), la producción de una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el uso de un componente de ácido dicarboxílico que consistía en el 94% en moles de ácido adípico y el 6% en moles de ácido isoftálico.

La poliamida 3 obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,7, un punto de fusión de 231°C y un punto de transición vítrea de 92°C. El tiempo medio de cristalización de la película no estirada de una única capa era de 225 s. La película estirada tenía una opacidad/30  $\mu\text{m}$  del 0,4% y un coeficiente de transmisión de oxígeno de 0,06  $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ . La termorretracción a 150°C era del 37%. En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO 3

Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido (poliamida 4), la producción de una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el uso de un componente de ácido dicarboxílico que consistía en el 85% en moles de ácido adípico y el 15% en moles de ácido isoftálico.

La poliamida 4 obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,7, un punto de fusión de 216°C y un punto de transición vítrea de 98°C. El tiempo medio de cristalización de la película no estirada de una única capa era de 2000 s. La película estirada tenía una opacidad/30  $\mu\text{m}$  del 1,3% y un coeficiente de transmisión de oxígeno de 0,06  $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ . La termorretracción a 150°C era del 53%. En la tabla 1 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO COMPARATIVO 1

Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido (poliamida 5), la producción de una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el uso de un componente de ácido dicarboxílico que consistía en el 100% en moles de ácido adípico.

La poliamida 5 obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,6, un punto de fusión de 240°C y un punto de transición vítrea de 88°C. El tiempo medio de cristalización de la película no estirada de una única capa era de tan solo 30 s. La película estirada tenía una opacidad/30  $\mu\text{m}$  del 1,6% y un coeficiente de transmisión de oxígeno de 0,06  $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ . La termorretracción a 150°C era del 15%, siendo insuficiente para retraer el envase. En la tabla 2 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO 4

Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido (poliamida 6), la producción de

una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el uso de un componente de ácido dicarboxílico que consistía en el 98% en moles de ácido adipico y el 2% en moles de ácido isoftálico.

- 5 La poliamida 6 obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,6, un punto de fusión de 237°C y un punto de transición vítrea de 90°C. El tiempo medio de cristalización de la película no estirada de una única capa era de 72 s. La película estirada tenía una opacidad/30  $\mu\text{m}$  del 1,2% y un coeficiente de transmisión de oxígeno de 0,06  $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ . La termorretracción a 150°C era del 22%. En la tabla 2 se muestran los resultados.

#### 10 EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido (poliamida 7), la producción de una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por el uso de un componente de ácido dicarboxílico que consistía en el 75% en moles de ácido adipico y el 25% en moles ácido isoftálico.

15 La poliamida 7 obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,4 y un punto de transición vítrea de 105°C, pero no mostró un punto de fusión definitivo. No se observó la despolarización debida a la cristalización incluso tras 5000 s o más. Además, la película estirada no se obtuvo porque la película se rompió cuando se estiró a 115°C. En la tabla 2 se muestran los resultados.

#### EJEMPLO 5

25 Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido, la producción de una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto por el cambio de la temperatura de estiramiento a 105°C.

La película estirada tenía una opacidad/30  $\mu\text{m}$  del 0,5% y una termorretracción a 150°C del 73%. En la tabla 3 se muestran los resultados.

30

#### EJEMPLO COMPARATIVO 3

35 Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido, la producción de una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1 excepto por el cambio de la temperatura de estiramiento a 105°C.

La película estirada tenía una opacidad/30  $\mu\text{m}$  de hasta el 2,8% y a una termorretracción a 150°C del 36%. En la tabla 3 se muestran los resultados.

#### 40 EJEMPLO COMPARATIVO 4

45 Se realizaron la síntesis de una resina de poliamida polimerizada en estado sólido, la producción de una película no estirada de una única capa y la producción de una película estirada de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2 excepto por el cambio de la temperatura de estiramiento a 130°C.

La película estirada tenía una opacidad/30  $\mu\text{m}$  del 1,3% y un coeficiente de transmisión de oxígeno de 0,09  $\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$ . La termorretracción a 150°C era del 17%, siendo insuficiente para retraer el envase. En la tabla 3 se muestran los resultados.

50 Las películas estiradas obtenidas en los ejemplos 1 a 5 combinaban una capacidad de termorretracción suficiente para uso práctico y excelente transparencia, porque la velocidad de cristalización era moderada. En los ejemplos comparativos 1, 2 y 4, puesto que la composición del componente de ácido dicarboxílico de la resina de poliamida estaba fuera del intervalo de la invención, el tiempo medio de cristalización estaba fuera del intervalo especificado en la invención. Por tanto, se obtuvieron películas estiradas con mala capacidad de termorretracción. En el ejemplo comparativo 3 en el que se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 1 excepto por la disminución de la temperatura de estiramiento, la capacidad de retracción se mejoró, pero se produjo blanqueamiento debido a que el tiempo medio de cristalización era corto (alta velocidad de cristalización) dando una película estirada con mala transparencia. En cambio, en el ejemplo 5 en el que se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 excepto por la disminución de la temperatura de estiramiento, puesto que el tiempo medio de cristalización estaba dentro del intervalo especificado en la invención, se obtuvo una película estirada con capacidad de retracción mejorada sin deterioro de la transparencia incluso cuando la temperatura de estiramiento disminuyó.

60

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Resina de poliamida			
componente de diamina (% en moles)			
MXDA	100	100	100
componente de ácido dicarboxílico (% en moles)			
AA	96	94	85
IA	4	6	15
punto de fusión (°C)	234	231	216
punto de transición vítrea (°C)	91	92	98
tiempo medio de cristalización (140°C, s)	90	225	2000
Temperatura de estiramiento (°C)	115	115	115
Capa de barrera frente a los gases (A)			
coeficiente de transmisión de oxígeno (cc•mm/m <sup>2</sup> •día•atm)	0,06	0,06	0,06
opacidad (%/30 μm)	1,1	0,4	1,3
termorretracción (%) a 25 μm de grosor y 150°C	33	37	53
MXDA: m-xililendiamina			
AA: ácido adípico			
IA: ácido isoftálico			

Tabla 2

5

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 2
Resina de poliamida			
componente de diamina (% en moles)			
MXDA	100	100	100
componente de ácido dicarboxílico (% en moles)			
AA	100	98	75
IA	0	2	25
punto de fusión (°C)	240	237	-
punto de transición vítrea (°C)	88	90	105
tiempo medio de cristalización (140°C, s)	30	72	no medible
Temperatura de estiramiento (°C)	115	115	115 roto
Capa de barrera frente a los gases (A)			
coeficiente de transmisión de oxígeno (cc•mm/m <sup>2</sup> •día•atm)	0,06	0,06	-
opacidad (%/30 μm)	1,6	1,2	-
termorretracción (%) a 25 μm de grosor y 150°C	15	22	-
MXDA: m-xililendiamina			
AA: ácido adípico			
IA: ácido isoftálico			

Tabla 3

	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Resina de poliamida			
componente de diamina (% en moles)			
MXDA	100	100	100
componente de ácido dicarboxílico (% en moles)			
AA	94	100	75
IA	6	0	25
punto de fusión (°C)	231	240	
punto de transición vítrea (°C)	92	88	105
tiempo medio de cristalización (140°C, s)	225	30	no medible
Temperatura de estiramiento (°C)	105	105	130
Capa de barrera frente a los gases (A)			
coeficiente de transmisión de oxígeno (cc•mm/m <sup>2</sup> •día•atm)	0,06	0,06	0,09
opacidad (%/30 μm)	0,5	2,8	1,3
termorretracción (%) a 25 μm de grosor y 150°C	73	36	17
MXDA: m-xililendiamina			
AA: ácido adípico			
IA: ácido isoftálico			

## REIVINDICACIONES

1. Película termorretráctil que comprende al menos una capa de barrera frente a los gases (A) que comprende una película estirada de una resina de poliamida que se obtiene a partir de un componente de diamina que comprende el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que comprende del 80 al 98% en moles de ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y del 2 al 20% en moles de ácido isoftálico, en la que la opacidad de la capa de barrera frente a los gases (A) es del 2%/30  $\mu\text{m}$  o menos, y en la que la termorretracción cuando se mide usando una película de 25  $\mu\text{m}$  de grosor a 150°C de la capa de barrera frente a los gases (A) es del 20 al 80% mediante una razón de área.  
5
2. Película termorretráctil según la reivindicación 1, en la que el coeficiente de transmisión de oxígeno de la capa de barrera frente a los gases (A) es de 0,01 a 0,15 cc·mm/m<sup>2</sup>·día·atm cuando se mide a 23°C y el 60% de HR.  
10
3. Película termorretráctil según la reivindicación 1, en la que el tiempo medio de cristalización de la resina de poliamida a 140°C es de 70 a 5000 s cuando se mide mediante un método de intensidad de luz despolarizada.  
15
4. Película termorretráctil según la reivindicación 1, en la que la capa de barrera frente a los gases (A) es una película estirada obtenida estirando una película de la resina de poliamida a de 90 a 160°C en una razón de estiramiento de 4 a 25 veces cuando se expresa mediante un producto de una razón de estiramiento en MD y una razón de estiramiento en TD.  
20
5. Película termorretraída obtenida mediante tratamiento térmico de la película termorretráctil según la reivindicación 1.  
25
6. Método de producción de una película termorretráctil que comprende una etapa de estirar monoaxial o biaxialmente una película de una resina de poliamida que se obtiene a partir de un componente de diamina que comprende el 70% en moles o más de m-xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que comprende del 80 al 98% en moles de ácido  $\alpha,\omega$ -dicarboxílico alifático lineal que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y del 2 al 20% en moles de ácido isoftálico, en el que la opacidad de la capa de barrera frente a los gases (A) es del 2%/30  $\mu\text{m}$  o menos, y en el que la termorretracción cuando se mide usando una película de 25  $\mu\text{m}$  de grosor a 150°C de la capa de barrera frente a los gases (A) es del 20 al 80% mediante una razón de área.  
30
7. Método según la reivindicación 6, en el que el estiramiento se realiza a de 90 a 160°C en una razón de estiramiento de 4 a 25 veces cuando se expresa mediante un producto de la razón de estiramiento en MD y la razón de estiramiento en TD.  
35