

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 227**

51 Int. Cl.:

B29C 47/00 (2006.01)

B29C 47/06 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/EP2013/077468**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13815485 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2934849**

54 Título: **Procedimiento para producir película soplada multicapa y película obtenida por el proceso**

30 Prioridad:

20.12.2012 EP 12198591

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

10.07.2017

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon, 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

BRINK, TED;

STROEKS, ALEXANDER ANTONIUS MARIE y

TOMIC, KATARINA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 623 227 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 película soplada multicapa y película obtenida por el proceso

La invención se refiere a un procedimiento para producir mediante procedimiento de película soplada una película multicapa que contiene al menos una capa de copoliamida (coPA) y al menos una capa de poliolefina. La invención también se refiere a una película soplada multicapa que contiene al menos una capa de copoliamida. Dicho procedimiento se usa con frecuencia para producir, por ejemplo, película para agricultura y película para envases para, por ejemplo, comestibles. La capa de poliolefina imparte a la película ciertas propiedades tales como alta resistencia al desgarro cuando se usa polietileno de baja densidad lineal (PEBDL) como poliolefina o buen brillo superficial cuando se usa polipropileno como poliolefina, mientras que como norma la capa de poliamida se destina a impartir propiedades barrera a la película.

Un problema del procedimiento conocido es que con frecuencia es difícil tratar combinaciones de capas de poliamida y capas de poliolefina, que en sí mismas son suficientes para impartir una combinación deseada de propiedades a la película, mediante un procedimiento de película soplada. La patente internacional WO03/086757 es acerca de un procedimiento de película soplada para preparar una película multicapa que contenga una capa de poliolefina y una capa de poliamida ramificada. Resulta difícil encontrar un ajuste adecuado del dispositivo de película soplada y además dicho ajuste debe mantenerse dentro de límites estrechos. Esto hace el procedimiento difícil y poco flexible, en particular en términos de tasa de producción y relación de soplado. Empleando una copoliamida en vez de una poliamida, puede mejorarse el tratamiento. Sin embargo, entonces se comprometen las propiedades barrera de la película, especialmente a mayores humedades. Esto hace las películas multicapa menos adecuadas para aplicaciones en, por ejemplo, envase para alimentos o envase médico.

La invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento para preparar película soplada mediante un procedimiento de película soplada que muestre mayores velocidades para la producción, así como que proporcione una película soplada multicapa con suficientes propiedades barrera.

Este objeto se consigue mediante el procedimiento según la invención por un procedimiento para producir mediante un procedimiento de película soplada una película multicapa que contiene al menos una capa de copoliamida y al menos una capa de poliolefina, en la que la copoliamida comprende unidades monoméricas de:

- diaminas X no cíclicas alifáticas y ácidos Y dicarboxílicos no cíclicos alifáticos o α , ω -aminoácidos Z no cíclicos alifáticos y
- diaminas M y diácidos N en una cantidad entre 0,1 y 2% en peso basado en la cantidad total de copoliamida, y en la que M y N son cíclicos.

Se ha encontrado que una película de burbujas que contiene las capas mencionadas posee mejor estabilidad y puede ser soplada a un rendimiento mayor con la copoliamida. Debido a la presencia de la copoliamida, incluso en combinación con, por ejemplo, PEBDL y polipropileno (PP), que son conocidos por su deficiente estabilidad de burbuja, la estabilidad de burbuja es mayor que la de la combinación de poliamida-6 con polietileno de baja densidad (PEBD). Sorprendentemente, las propiedades barrera también permanecen altas, especialmente a mayor humedad. El procedimiento de película soplada, incluyendo procedimiento de película soplada de películas multicapa, es un procedimiento conocido de por sí que puede aplicarse en sus realizaciones conocidas en el procedimiento según la invención, procedimiento que no impone ningún requerimiento especial de ahí.

Las copoliamidas son conocidas y se describen en general en Nylon Plastics Handbook, Editado por Melvin I. Kohan, Hanser Publishers, 1.995, páginas 365 y posteriores.

La nomenclatura se ajusta a como se usa en Nylon Plastics Handbook, Editado por Melvin I. Kohan, Hanser Publishers, 1.995; por ej., PA-612 indica un homopolímero con bloques de construcción hexano-1,6-diamina y ácido 1,12-dodecanoico, PA-6/12 indica un copolímero hecho de ϵ -caprolactama y lauro lactama y una mezcla de PA-6 y PA-12 se describe como PA-6/PA-12.

Los homopolímeros de poliamida pueden fabricarse, por ejemplo, a partir de una diamina (X) y un diácido (Y) y se conocen en general como una poliamida de tipo AABB, por ejemplo, PA-612 indica un homopolímero con bloques de construcción hexano-1,6-diamina (HMDA) y ácido 1,12-dodecanoico. También se pueden fabricar homopolímeros de poliamida a partir de un aminoácido (Z), se conocen en general como poliamida de tipo AB, por ej., PA-6 indica un homopolímero de ϵ -caprolactama.

Normalmente una copoliamida se describe como PA-XY/MN, en la que PA-XY es una poliamida de tipo AABB o PA-Z/MN, en la que PA-Z es una poliamida de tipo AB y en la que M y N están presentes en cantidades menores que las primeras unidades monoméricas mencionadas. Esta notación no indica el tipo de copoliamida. La copoliamida puede ser así aleatoria, de bloque o incluso alterna.

Un procedimiento de película soplada es conocido de por sí y se describe, por ejemplo, en Nylon Plastics Handbook, Editado por Melvin I. Kohan, Hanser Publishers, 1.995, páginas 228, 229. Procedimientos de película soplada

específicos adecuados para llevar a cabo el procedimiento según la invención incluyen, por ejemplo, procedimientos de doble burbuja, triple burbuja y película soplada en los que la burbuja se enfría mediante agua.

Unidades monoméricas no cíclicas alifáticas X, Y y Z.

5 La copoliámida en el procedimiento según la invención comprende diaminas X no cíclicas alifáticas y ácidos Y dicarboxílicos no cíclicos alifáticos o α , ω -aminoácidos Z no cíclicos alifáticos.

10 Preferiblemente, la suma de X+Y es al menos 70% en peso con respecto a la cantidad total de copoliámida o al menos 70% en peso de Z, más preferiblemente la suma de X+Y o Z es al menos 80% en peso, incluso más preferido al menos 90% en peso. El término no cíclico indica una estructura en la que no está presente anillo de átomos. Los porcentajes en peso se indican con respecto a la cantidad total de copoliámida, a menos que se indique de otro modo.

Las unidades monoméricas no cíclicas alifáticas pueden ser del tipo AB, teniendo así al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido, también indicado como aminoácido y en la presente memoria referido como Z. Ejemplos de unidades monoméricas no cíclicas alifáticas de tipo AB son: ϵ -caprolactama, ácido aminodecanoico, ácido aminoundecanoico y ácido aminododecanoico.

15 Las unidades monoméricas no cíclicas alifáticas pueden ser también diaminas y diácidos, así del tipo AA y BB, indicado en la presente memoria como X e Y. Ejemplos de diaminas X no cíclicas alifáticas incluyen: 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano. Ejemplos de diácidos Y no cíclicos alifáticos incluyen: ácido 1,6-hexanodioico, ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,9-nonanodioico, ácido 1,11-decanodioico, ácido undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido 1,13-tridecanodioico, ácido 1,14-tetradecanodioico, ácido 1,15-heptadecanodioico, ácido 1,16-hexadecanodioico, ácido 1,17-septadecanodioico y ácido 1,18-octadecanodioico.

20 Preferiblemente, la relación molar X:Y está entre 1,1:1 y 1:1,1. Preferiblemente, las unidades monoméricas no cíclicas alifáticas son

i. ϵ -caprolactama para Z o

ii. 1,6-diaminohexano para X y ácido 1,6-hexanodioico para Y,

25 ya que estas unidades monoméricas no cíclicas alifáticas están fácilmente disponibles.

Las unidades monoméricas no cíclicas alifáticas también pueden ser una mezcla de monómeros de tipo AB y tipo AA y tipo BB. Aunque la propia ϵ -caprolactama es cíclica, en su incorporación a la copoliámida, la unidad monómera ya no es cíclica.

30 La invención también se refiere a una película soplada multicapa que contiene al menos una capa de copoliámida como se describió anteriormente y al menos una capa de poliolefina.

Realización en la que X es 1,4-diaminobutano.

35 En otra realización, la copoliámida en el procedimiento según la invención comprende unidades monoméricas siendo X 1,4-diaminobutano y siendo Y un ácido dicarboxílico no cíclico, alifático, con al menos 8 átomos de carbono. Preferiblemente, la unidad monomérica de ácido Y dicarboxílico no cíclico, alifático, tiene a lo sumo 18 átomos de carbono. Más preferiblemente, la unidad monomérica de ácido Y dicarboxílico no cíclico, alifático, se elige del grupo de: ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,9-nonanodioico, ácido 1,10-decanodioico, ácido 1,11-undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido 1,13-tridecanodioico, ácido 1,14-tetradecanodioico, ácido 1,15-pentadecanodioico, ácido 1,16-hexadecanodioico, ácido 1,17-heptadecanodioico y ácido 1,18-octadecanodioico. Incluso más preferiblemente, la unidad monomérica de ácido dicarboxílico no cíclico, alifático, tiene un número igual de átomos de carbono, ya que esto da como resultado un punto de fusión relativamente superior de la copoliámida. Lo más preferido, la unidad monomérica de ácido dicarboxílico lineal alifático es ácido 1,10-decanodioico. La invención también se refiere a una película soplada multicapa que contiene al menos una capa de copoliámida y al menos una capa de poliolefina, en la que X e Y se eligen como se describió anteriormente.

Unidades monoméricas de diaminas M y diácidos N.

45 La copoliámida en el procedimiento según la invención comprende diaminas M y diácidos N en una cantidad total entre 0,1 y 2% en peso basado en la cantidad total de copoliámida y en la que M y N son cíclicos.

50 Sorprendentemente, se ha mostrado que ya estas cantidades presentan una relación de soplado mayor que permite mayores velocidades de producción, al tiempo que se mantienen las propiedades barrera. Preferiblemente, la cantidad total de M+N es menor que 1,9% en peso, más preferiblemente menor que 1,8% en peso, incluso más preferiblemente menor que 1,5% en peso. La cantidad total de M+N es al menos 0,1% en peso, más preferiblemente al menos 0,2% en peso, incluso más preferiblemente al menos 0,5% en peso. Lo más preferido, la suma es entre 0,2 y 1,5% en peso. Preferiblemente, la relación molar M:N está entre 2:1 y 1:2, más preferiblemente entre 1,2:1 y 1:1,2.

Las diaminas M cíclicas incluyen diaminas aromáticas y no aromáticas tales como, por ejemplo, diaminociclohexano, isofofonadiamina (IFD), bis-(*p*-aminociclohexano)metano (PACM), 2,2-Di-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, *p*-xililenodiamina, *m*-xililenodiamina, 3,6-bis(aminometil)norbormano.

5 Los diácidos N cíclicos incluyen diácidos aromáticos tales como: ácido isoftálico (I), ácido tereftálico (T), ácido 4-metilisoftálico, ácido 4-*tert*-butilisoftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. Los diácidos N cíclicos también incluyen diácidos cíclicos no aromáticos tales como ácido *cis*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido *cis*-1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido *trans*-1,3-ciclohexanodicarboxílico.

10 Preferiblemente, los diácidos N cíclicos son diácidos aromáticos. Más preferiblemente, los diácidos N cíclicos son ácido isoftálico y/o ácido tereftálico.

Lo más preferido la diamina M cíclica es isofofonadiamina y el diácido N cíclico es ácido tereftálico.

Lo más preferido, las unidades monoméricas no cíclicas alifáticas son:

i. ϵ -caprolactama para Z o

ii. 1,6-diaminohexano para X y ácido 1,6-hexanodioico para Y,

15 y M es isofofonadiamina (IFD) y N es ácido tereftálico (T) en una cantidad entre 0,1 y 2% en peso basado en la cantidad total de la copoliámina.

La copoliámina puede comprender los aditivos habituales tales como agentes de ramificación, unidades monoméricas ramificadas, taponadores terminales así como otras unidades monoméricas, diferentes de X, Y o Z.

20 El procedimiento según la invención produce una película multicapa con al menos una capa de copoliámina, pero también pueden estar presentes múltiples capas de copoliámina.

25 Como material en una capa de poliolefina se hace uso de las poliolefinas conocidas, en particular homopolímeros de etileno y copolímeros de los mismos con una o más α -olefinas y homopolímeros de propileno y copolímeros de los mismos con una o más α -olefinas, en particular etileno. Poliolefinas adecuadas incluyen PEBD, PEBDL, polipropileno y mezclas de los mismos. En particular, se usan mezclas de PEBDL y PEBD en cantidades de 70% en peso de PEBDL y 30% en peso de PEBD.

El procedimiento según la invención también es adecuado para producir películas multicapa en las que está presente más de una capa poliolefínica. Opcionalmente, una capa interna puede comprender PE metaloceno o ionómeros para facilitar la soldadura de la película.

30 Como norma, en el procedimiento según la invención una capa de copoliámina está preferiblemente adyacente a una capa poliolefínica. Se ha encontrado que la aplicación de una capa de copoliámina y una capa de poliolefina como capas funcionales adyacentes conectadas directamente entre sí o conectadas por una capa de unión proporciona la estabilidad de burbuja más alta. Las capas pueden estar así directamente adyacentes entre sí pero también puede estar presente una capa de unión entre las capas. Ejemplos de materiales adecuados para estas capas de unión son las denominadas resinas de unión. Las resinas de unión incluyen poliolefinas modificadas, tales como PEBD, PEBDL, PE metaloceno, polietileno-alcohol vinílico, polietileno-ácido acrílico, polietileno-ácido metacrílico y polipropileno, que se injertan con al menos un compuesto elegido del grupo de: ácidos dicarboxílicos α , β -insaturados, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico y anhídridos, ésteres ácidos, imidas ácidas e iminas ácidas de los mismos. Los copolímeros modificados de etileno y los ácidos dicarboxílicos mencionados también pueden aplicarse como resina de unión.

40 Si las capas están directamente adyacentes entre sí, la capa poliolefínica consta preferiblemente de una mezcla de una poliolefina y una resina de unión.

También puede estar una capa de copoliámina adyacente a una capa de poliolefina en los dos lados, por ejemplo, una capa de PEBDL y por el otro lado. La película formada contiene entonces, por ejemplo, una estructura sándwich de coPA-PEBDL-coPA o PEBDL-coPA-PEBDL.

45 Además de las capas mencionadas, también se puede aplicar otra u otras capas funcionales más. Las capas usadas con frecuencia en película multicapa son aquellas que constan de, por ejemplo, etileno-alcohol vinílico e ionómeros.

50 El espesor total de las películas multicapa que se producen en la práctica mediante el procedimiento de película soplada y también mediante el procedimiento según la invención está entre 20 y 300 μm . En el procedimiento según la invención, una capa poliolefínica en la película multicapa presenta preferiblemente un espesor de al menos 10 μm . El límite superior del espesor se proporciona por la aplicación destinada y las propiedades requeridas de ahí y se extiende en la práctica a aproximadamente 200 μm . Una capa de copoliámina presenta normalmente un espesor de al menos 2 μm y preferiblemente de al menos 20% del espesor de una capa poliolefínica, hasta un máximo de 150 μm , preferiblemente 100 μm . Otras capas cualesquiera presentes tienen tales espesores que pueden realizar la

función destinada durante el procedimiento de producción o en la película multicapa que se tiene que formar. Por ejemplo, una capa de unión puede tener un espesor similar a una capa de copoliámida.

Las relaciones de soplado aplicadas en el procedimiento según la invención demuestran que pueden elegirse mayores que cuando se aplica la poliamida-6 convencional.

- 5 El procedimiento según la invención, permite la preparación de películas multicapa excelentemente adecuadas para envasar alimentos y productos sanitarios u otras aplicaciones en las que esté presente alta humedad.

La invención se aclara con referencia al siguiente ejemplo y experimentos comparativos.

- 10 La invención también se refiere a una película soplada multicapa que contiene al menos una capa de copoliámida y al menos una capa de poliolefina, caracterizada por que la copoliámida se emplea comprendiendo unidades monoméricas de:

- diaminas X no cíclicas alifáticas y ácidos Y dicarboxílicos no cíclicos alifáticos o α, ω -aminoácidos Z no cíclicos alifáticos y
- diaminas M y diácidos N en una cantidad entre 0,1 y 2% en peso basado en la cantidad total de copoliámida y en la que M y N son cíclicos.

- 15 Preferiblemente, la película soplada multicapa contiene al menos una capa de poliolefina que comprende: PEBDL, PEBD o polipropileno o una mezcla de los mismos, más preferiblemente al menos una capa de poliolefina consta esencialmente de polipropileno. En otra realización, en la película soplada multicapa N se elige del grupo de: ácido isoftálico (I), ácido tereftálico (T), ácido 4-metilisoftálico, ácido 4-terc-butilisoftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

- 20 En otra realización más, en la película soplada multicapa en la que M se elige del grupo de: isofofonadiamina (IFD), bis-(*p*-aminociclohexano)metano (PACM), 2,2-Di-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4-4'-diaminodiciclohexilmetano, *p*-xililenodiamina, *m*-xililenodiamina y 3,6-bis(aminometil)norbornano.

En una realización preferida, la película soplada multicapa está conteniendo al menos una capa de copoliámida y al menos una capa de poliolefina, en la que la copoliámida está construida de unidades monoméricas de:

- 25
- diaminas X no cíclicas alifáticas y ácidos Y dicarboxílicos no cíclicos alifáticos o α, ω -aminoácidos Z no cíclicos, alifáticos, y en la que X se elige del grupo de: 1,4-diaminobutano, diaminopentano, hexametildiamina e Y se elige del grupo de: ácido 1,6-hexanodioico, ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,9-nonanodioico, ácido 1,11-decanodioico, ácido undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico o Z se elige del grupo de ϵ -caprolactama, ácido aminodecanoico, ácido aminoundecanoico y ácido aminododecanoico y
- 30
- diaminas M y diácidos N en una cantidad total entre 0,1 y 2% en peso basado en la cantidad total de copoliámida y en la que M y N son cíclicos, en la que M se elige del grupo de: isofofonadiamina (IFD), bis-(*p*-aminociclohexano)metano (PACM), 2,2-Di-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4-4'-diaminodiciclohexilmetano, *p*-xililenodiamina, *m*-xililenodiamina y 3,6-bis(aminometil)norbornano y N se elige del grupo de ácido isoftálico (I), ácido tereftálico (T), ácido 4-metilisoftálico, ácido 4-terc-butilisoftálico,

35 ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido cis-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido cis-1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido trans-1,3-ciclohexanodicarboxílico.

La película soplada multicapa según la invención puede usarse convenientemente en aplicaciones tales como: sellado, termoconformado, bolsas retráctiles y de vacío y como una bolsa. Preferiblemente, la película soplada multicapa se emplea como película de sellado y termoconformado ya que pueden conseguirse relaciones de estiramiento excedidas, en comparación con películas multicapa que contienen al menos una capa de homopoliámida.

Ejemplos

Se realizaron experimentos en una película de 7 capas.

- 45 Se usó una máquina Varex de 7 capas en la que se produjo una película con un espesor total de 100 micrómetros. La estructura de la película fue como sigue:

- 27 micrómetros de PEBD (LD150BW de Exxon Mobil) MFI (índice de fusión, por sus siglas en inglés) 0,75
- 8 micrómetros de resina de unión Yparex 9601, MFI 1,3
- 12 micrómetros de (co)poliámida

ES 2 623 227 T3

- 6 micrómetros de Yparex 9601, resina de unión
- 12 micrómetros de (co)poliamida
- 8 micrómetros de Yparex 9601, resina de unión
- 27 micrómetros de PEBD (LD150BW)

5 El rendimiento total de la máquina ascendió a aproximadamente 400 kg/h. La velocidad de transporte fue aproximadamente 25 m/min, pero se adaptó para compensar los cambios en relación de soplado. La abertura de boquilla de la boquilla fue 1,25 mm en el interior, 2,25 mm en el exterior.

Ajustes de temperatura:

Extrusoras de PE: 170 - 180 - 180 - 180 - 180 °C; sección estriada 50°C

10 Extrusoras de resina de unión: 200 - 210 - 210 - 210 - 210°C; sección estriada 50°C

Extrusoras de (co)PA: 250 - 255 - 255 - 255 - 255°C; sección estriada 170°C

Boquilla: 250°C Anillo de enfriamiento de único reborde

La relación de soplado (RS) aumentó a un nivel en el que se produjeron arrugas. Las arrugas no son deseadas, pero la RS es ventajosamente tan alta como sea posible sin que tenga lugar una máxima producción de arrugas.

15 Ejemplo comparativo A:

Se preparó una película en la que la (co)poliamida era poliamida-6 (Akulon F136-E2). La RS inicial fue 2,5. Esto aumentó de manera escalonada a 2,55 y 2,60/2,65. Hasta 2,5, no se veían arrugas. A una RS de 2,6 se podían observar algunas arrugas que llegaron a ser inaceptables a una RS de 2,65.

Conclusión: el procedimiento es estable hasta una RS de 2,55 con un ancho de película plana de 1.400 mm.

20 Ejemplo 1 según la invención:

Se prepararon películas según la memoria descriptiva anterior en la que la (co)poliamida era copoliamida PA6/IFDT (isoforonadiisocianato trímero) con una cantidad de IFDT de 1% en peso (Akulon XS136-E2), así Z era ε-caprolactama, M era isoforonadiamina y N era ácido tereftálico. M+N fue 1% en peso. No pudo observarse diferencia en transparencia de película comparado con la película del Ejemplo comparativo A.

25 No se vieron arrugas a una RS de 2,65. Con posterioridad, aumentó la RS a 2,73 y más tarde a 2,8. A una RS de 2,8, circunstancialmente, se observaron arrugas. Se pudieron obtener películas estables con ancho de película plana de 1.400 mm, también con ancho de película plana de 1.550 mm.

El procedimiento es estable hasta una RS de 2,73 con un ancho de película plana de 1.550 mm.

30 El ejemplo 1 muestra claramente que podía lograrse una relación de soplado mucho mayor (2,73 en vez de 2,55), así como un ancho de película plana mucho mayor (1.500 mm frente a 1.400 mm). El procedimiento según la invención permite así aproximadamente 7% más de producción de película empleando la copoliamida particular.

35 Se midieron datos de permeación en las películas obtenidas anteriormente y descritas a continuación en un dispositivo Mocon Ox-tran 2/21 según ASTM D3985 a una temperatura de 23°C con gas de ensayo O₂ al 100% y un área de muestra de 50 cm² a humedades relativas de 0% y 85%. Para algunas películas, también se midió a una humedad de 50%. Los resultados se muestran en la tabla 1 y la tabla 2.

Tabla 1 Datos de permeación

Ejemplo	Material de capa de (co)poliamida	Humedad relativa [%]	Permeación cc*mm/(m ² *día)
Ejemplo 1 Ancho de película plana de 1.400 mm	PA6/IFDT	0	3,6
		85	5,4
Ejemplo 1 Ancho de película plana de	PA6/IFDT	0	3,6

Ejemplo	Material de capa de (co)poliamida	Humedad relativa [%]	Permeación cc*mm/(m2*día)
1.550 mm			
		85	5,6
Comparativo A; Ancho de película plana de 1.400 mm	PA6	0	3,3
		85	5,5

5 Los resultados en la Tabla 1 muestran claramente que con el procedimiento según la invención se pueden obtener resultados de permeación del mismo orden que para poliamida-6. Especialmente, la permeación a humedad relativa alta muestra buenos resultados ya que éstos permanecen más bien bajos, lo que muestra que pueden permear bajas cantidades de gas a través de la película.

Los ejemplos así muestran que con el procedimiento según la invención se puede preparar más película con un ancho de película plana mayor al tiempo que se mantienen las propiedades barrera al mismo nivel de la poliamida-6.

Se realizó otro experimento en el que se prepararon dos películas sopladas de 7 capas.

La estructura de la película fue como sigue:

- 10 A. capa de sellado que consiste en una mezcla de metaloceno, PEBD y mezcla madre (AB) antibloqueo.
- B. capa de unión
- C. -véase el texto
- D. -véase el texto
- E. capa de unión
- 15 F. copolímero aleatorio de PP
- G. copolímero aleatorio de PP+ mezcla madre AB

20 En una película, ejemplo 2, se usó una copoliamida para las capas C y D. La copoliamida fue PA6/IFDT que contenía IFDT al 1% en peso basado en la cantidad total de copoliamida. Se comparó esta película con una película en la que las capas C y D constaban de una mezcla de 90% en peso de PA6 y 10% en peso de una poliamida amorfa (Selar 3426): ejemplo comparativo B.

El espesor total de la película fue 60 micrómetros, las capas C y D tenían en total 18 micrómetros.

La temperatura de las extrusoras para las capas C y D fue 240°C, como era la temperatura de la boquilla.

La relación de soplado (RS) fue 2,8.

25 Después de estabilización del procedimiento, se observó que el procedimiento funcionaba adecuadamente; con el procedimiento según la invención, ejemplo 2, la estabilidad de burbuja fue tan buena como en el Ejemplo B comparativo. Esto es sorprendente ya que en el ejemplo 2 una cantidad mucho menor de diaminas cíclicas y diácidos cíclicos estuvo presente comparado con el material amorfo al 10% en peso en el ejemplo B comparativo. Sorprendentemente, el ejemplo 2 mostró menos arrugas en la película acabada comparado con el ejemplo B comparativo.

30 Tabla 2 Resultados de permeación

Ejemplo	Material de capa de (co)poliamida	Humedad relativa [%]	Permeación cc*mm/(m2*día)
Ejemplo 2	PA6/IFDT	0	3,4
		50	2,0

ES 2 623 227 T3

Ejemplo	Material de capa de (co)poliamida	Humedad relativa [%]	Permeación cc*mm/(m2*día)
		85	4,6
Comparativo B;	PA6 + 10% en peso de PA amorfo	0	3,4
		50	1,7
		85	3,9

Los resultados en la Tabla 2 indican claramente que con una película según la invención y un procedimiento según la invención se podían obtener resultados de permeación similares, especialmente a niveles de humedad menores. Esto es sorprendente ya que la referencia contenía una mezcla de 10% en peso de poliamida amorfa, mientras que en el Ejemplo 2 sólo estaba presente 1% en peso de IFDT en la copoliamida.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir mediante procedimiento de película soplada una película multicapa que contiene al menos una capa de copoliámida y al menos una capa de poliolefina, caracterizada por que se emplea una copoliámida que comprende unidades monoméricas de:
- 5 - diaminas X no cíclicas alifáticas y ácidos Y dicarboxílicos no cíclicos alifáticos o α , ω -aminoácidos Z no cíclicos alifáticos y
- diaminas M y diácidos N en una cantidad total entre 0,1 y 2% en peso basado en la cantidad total de copoliámida y en la que M y N son cíclicos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una capa de poliolefina comprende PEBDL, PEBD o polipropileno o una mezcla de los mismos.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que al menos una capa de poliolefina es una mezcla de PEBDL y PEBD.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una capa de poliolefina consiste esencialmente en polipropileno.
- 15 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que está presente una capa de unión entre al menos una capa de copoliámida y al menos una capa de poliolefina.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que N se elige del grupo de: ácido isoftálico (I), ácido tereftálico (T), ácido 4-metilsoftálico, ácido 4-terc-butilsoftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.
- 20 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que M se elige del grupo de: isoforonadiamina (IFD), bis-(*p*-aminociclohexano)metano (PACM), 2,2-Di-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4-4'-diaminodiecilohexilmetano, *p*-xililenodiamina, *m*-xililenodiamina y 3,6-bis(aminometil)norborno.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que:
- 25 • M se elige del grupo de: isoforonadiamina (IFD), bis-(*p*-aminociclohexano)metano (PACM), 2,2-Di-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4-4'-diaminodiecilohexilmetano, *p*-xililenodiamina, *m*-xililenodiamina y 3,6-bis(aminometil)norborno y
- N se elige del grupo de: ácido isoftálico (I), ácido tereftálico (T), ácido 4-metilsoftálico, ácido 4-terc-butilsoftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido *cis*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido *cis*-1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido *trans*-1,3-ciclohexanodicarboxílico.
- 30 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que Z se elige del grupo de: ϵ -caprolactama, ácido aminodecanoico, ácido aminoundecanoico y ácido aminododecanoico.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que X se elige del grupo de: 1,4-diaminobutano, diaminopentano, hexametildiamina.
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que Y se elige del grupo de: ácido 1,6-hexanodioico, ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,9-nonanodioico, ácido 1,11-decanodioico, ácido undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico.
- 40 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las diaminas M cíclicas y los diácidos N cíclicos están presentes en una cantidad total entre 0,2 y 1,5% en peso basado en la cantidad total de copoliámida.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las unidades monoméricas de diaminas cíclicas de M es isoforonadiamina y las unidades monoméricas de diácidos cíclicos de N es ácido tereftálico.
- 45 14. Película soplada multicapa, que contiene al menos una capa de copoliámida y al menos una capa de poliolefina, caracterizada por que se emplea una copoliámida que comprende unidades monoméricas de:
- diaminas X no cíclicas alifáticas y ácidos Y dicarboxílicos no cíclicos alifáticos o α , ω -aminoácidos Z no cíclicos alifáticos y
- diaminas M y diácidos N en una cantidad total entre 0,1 y 2% en peso basado en la cantidad total de copoliámida y en la que M y N son cíclicos.

15. Película soplada multicapa según la reivindicación 14, en la que:

X se elige del grupo de: 1,4-diaminobutano, diaminopentano, hexametildiamina e Y se elige del grupo de: ácido 1,6-hexanodioico, ácido 1,8-octanodioico, ácido 1,9-nonanodioico, ácido 1,11-decanodioico, ácido undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico o

5 Z se elige del grupo de ϵ -caprolactama, ácido aminodecanoico, ácido aminoundecanoico y ácido aminododecanoico y

en la que M se elige del grupo de: isoforonadiazina (IFD), bis-(*p*-aminociclohexano)metano (PACM), 2,2-Di-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4-4'-diaminodiclohexilmetano, *p*-xililendiamina, *m*-xililendiamina y 3,6-bis(aminometil)norborno y

10 N se elige del grupo de: ácido isoftálico (I), ácido tereftálico (T), ácido 4-metilsoftálico, ácido 4-terc-butylsoftálico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido *cis*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido *cis*-1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido *trans*-1,3-ciclohexanodicarboxílico.