

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 718**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2015 PCT/EP2015/051726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15114017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2015 E 15706690 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3099729**

54 Título: **Copolímeros de tres componentes que tienen una alta transparencia y baja permeabilidad a los gases y proceso para la producción de los mismos**

30 Prioridad:

**28.01.2014 IT MI20140110**

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

**10.10.2018**

73 Titular/es:

**RADICIFIL S.P.A. (100.0%)  
Via Verdi 11  
24121 Bergamo, IT**

72 Inventor/es:

**GRANATI, IVAN y  
VISCIGLIO, ANDREA**

74 Agente/Representante:

**RUO , Alessandro**

ES 2 685 718 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

Copolímeros de tres componentes que tienen una alta transparencia y baja permeabilidad a los gases y proceso para la producción de los mismos

5

**Campo de la invención**

**[0001]** La presente invención se refiere a un copolímero de poliamida de tres componentes caracterizado por una alta transparencia, una baja permeabilidad a los gases y un punto de fusión más bajo que la poliamida 6; la invención se refiere además al proceso para la producción de dicho copolímero.

10

**Estado de la técnica**

**[0002]** Las poliamidas y las copoliamidas son polímeros sintéticos ampliamente utilizados para diferentes aplicaciones, en particular en forma de fibras, para la producción de telas o suelos, alfombras para automóviles, bolsas de aire, neumáticos, cuerdas y cables, así como en forma de piezas moldeadas; otro uso es en láminas multicapa poliméricas usadas en el campo del envasado, por ejemplo de alimentos, en las que una o más láminas de poliamida están acopladas con capas u hojas de otros polímeros, por ejemplo poliolefinas, en particular polietileno o polipropileno, o EVOH, un copolímero de etileno-alcohol de vinilo.

15

20

**[0003]** Una poliamida ampliamente utilizada es la indicada en el campo con el acrónimo PA 6 o con el nombre de uso nailon 6, obtenido a partir de caprolactama por ruptura del enlace amida en la molécula que da como resultado la apertura del anillo, y la polimerización por reacción de los dos grupos activos -COOH y -NH<sub>2</sub> así formados con un grupo -NH<sub>2</sub> y un grupo -COOH de otra molécula igual, respectivamente.

25

**[0004]** Las principales características del nailon 6 son una excelente resistencia al desgaste y una alta recuperación elástica (también común a otras poliamidas), y un punto de fusión de aproximadamente 220 °C (típico de esta poliamida específica).

30

**[0005]** Otra poliamida ampliamente utilizada es la denominada PA 66, obtenida por polimerización de ácido adípico y hexametildiamina; esta poliamida tiene un punto de fusión más alto que PA 6, igual a aproximadamente 255-260 °C, y una mayor resistencia mecánica.

35

**[0006]** Con el fin de modificar las propiedades del nailon 6, se sabe que forma copolímeros añadiendo, durante la etapa de polimerización, monómeros de poliamidas distintas de la caprolactama en diferentes cantidades.

**[0007]** Una clase de copoliamidas muy extendida son las poliamidas bicomponentes formadas por el 80 % de PA 6 y el 20 % de PA 66 (porcentajes en peso); estas poliamidas se indican con el acrónimo PA 6/66 y se caracterizan por una estructura más amorfa, mayor transparencia y menor cristalinidad que PA 6 y PA 66.

40

**[0008]** Se conocen otras copoliamidas de la bibliografía de patentes.

**[0009]** La Patente FR 2.195.647 describe la producción de copoliamidas en un proceso de dos etapas, en el que en una primera etapa se hacen reaccionar una o más diaminas con una o más lactamas, y en una segunda etapa el producto obtenido de la primera etapa se hace reaccionar con uno o más ácidos dicarboxílicos; este documento no menciona ninguna propiedad o uso particular de las copoliamidas así obtenidas.

45

**[0010]** La Patente US 4.102.871 describe la producción de copoliamidas obtenidas a partir de lactamas y sales entre una diamina y al menos dos ácidos dicarboxílicos diferentes, en el que la diamina comprende al menos un grupo amino secundario; en particular, estas copoliamidas están destinadas a usarse como adhesivos de fusión en caliente.

50

**[0011]** La Patente US 5.310.860 describe un proceso para la producción de una amplia variedad de copoliamidas que consiste en una reacción de dos etapas, en el que en la primera etapa se hace reaccionar del 10 al 90 % en peso de toda la diamina con una lactama, o con una cantidad estequiométrica equivalente de una mezcla de ácidos dicarboxílicos, alifáticos y aromáticos; y en la segunda etapa, la cantidad restante de diamina se hace reaccionar con el producto de la primera etapa. Las copoliamidas así obtenidas presentan propiedades muy variables; por ejemplo, pueden ser semicristalinas o amorfas, o tener una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) alta o baja, etc.

55

**[0012]** La Patente US 5.698.660 describe copoliamidas en bloque, que comprenden del 75 % al 99,5 % en peso de una poliamida lineal y del 0,5 al 25 % de un comonomero; estas copoliamidas se optimizan para la producción por hilado por fusión de filamentos con un alto módulo de elasticidad.

60

**[0013]** La Solicitud de patente DE 4438546 A1 describe una película multicapa de poliolefina-copoliamida adecuada para el envasado, en la que la copoliamida es un copolímero bicomponente producido por polimerización de caprolactama en una cantidad que varía del 90 al 98 % en peso, mientras que el 2-10 % restante consiste en

65

monómeros formados por la reacción entre diaminas y ácidos dicarboxílicos.

**[0014]** La Patente US 5.723.569 a su vez, describe copoliamidas bicomponentes obtenidas por polimerización de una lactama con una sal que consiste en un ácido dicarboxílico y una diamina seleccionada entre una amplia gama de monómeros; el objeto de este documento es obtener poliamidas con alta transparencia.

**[0015]** La Patente US 6.297.345 B1 describe copoliamidas obtenidas condensando una lactama (o un aminoácido), un ácido dicarboxílico y una diamina ramificada, lineal o cíclica, que se cargan todas juntas en el reactor de condensación. Las copoliamidas así obtenidas exhiben propiedades de estiramiento biaxial mejoradas.

**[0016]** La Solicitud de patente de EE.UU. 2012/0245282 A1 describe la producción de copoliamidas formadas por condensación de al menos tres monómeros, caracterizados por una alta fluidez cuando se funden, con el objetivo de aumentar la velocidad de llenado y la calidad de los moldes para la producción de piezas formadas por inyección.

**[0017]** Finalmente, la solicitud de patente WO 2011/134883 A2 describe copoliamidas obtenidas por condensación de una lactama, una diamina y un ácido dicarboxílico, en la que las unidades monoméricas derivadas de la lactama forman del 2,5 al 25 % en peso del polímero final. El documento no menciona ninguna propiedad o uso particular de estas copoliamidas.

**[0018]** El objeto de la presente invención es proporcionar una copoliamida que tiene un conjunto de propiedades diferentes de las poliamidas o copoliamidas de la técnica anterior, en particular una alta transparencia, un punto de fusión reducido en comparación con la poliamida PA 6 con la consiguiente unión térmica mejorada, y una reducción de la permeabilidad a los gases en comparación con las poliamidas y copoliamidas disponibles en el mercado, y mejores características mecánicas que las copoliamidas 80/20 convencionales.

### Sumario de la invención

**[0019]** Este objeto se logra según la presente invención que, en un primer aspecto del mismo, se refiere a una copoliamida obtenida a partir de:

- caprolactama en una cantidad entre el 65 y el 92,5 %;
- sal del ácido adípico-hexametilendiamina en una cantidad entre el 5 y el 20 %; y
- sal del ácido isoftálico-isoforondiamina en una cantidad entre el 2 y el 15 %.

**[0020]** Todos los porcentajes dados arriba son en peso; de manera similar, todas las cantidades y concentraciones dadas como porcentajes en la siguiente descripción, ejemplos y reivindicaciones, son en peso, a menos que se indique lo contrario.

**[0021]** El copolímero de la invención es de tipo "aleatorio", en el que las unidades derivadas de caprolactama, ácido adípico-hexametilendiamina y ácido isoftálico-isoforondiamina están estadísticamente distribuidas en la cadena de poliamida; además, debido al modo de producción del polímero, la cadena final puede incluir, aunque en cantidades más pequeñas, longitudes en las que una unidad derivada del ácido adípico está unida a una derivada de la isoforondiamina, o una unidad derivada del ácido isoftálico está unida a una derivada de la hexametildiamina.

**[0022]** En un segundo aspecto de la misma, la invención se refiere al proceso para la producción de la copoliamida descrita anteriormente, que comprende las etapas de:

- preparar una solución acuosa de caprolactama que opera bajo una corriente de un gas inerte;
- preparar soluciones acuosas separadas de sal del ácido adípico y hexametildiamina, y de sal del ácido isoftálico e isoforondiamina, operando bajo un gas inerte o en aire y modificando la atmósfera a gas inerte dentro de un recipiente de transferencia u homogeneizador donde se cargan dichas soluciones;
- alimentar, una a la vez, dichas soluciones acuosas bajo gas inerte en un autoclave que contiene una atmósfera de gas inerte;
- presurizar el autoclave a una presión de aproximadamente 10 bar, aumentando la temperatura de la mezcla de dichas soluciones acuosas a un valor entre 210-220 °C;
- aumentar la temperatura de dicha mezcla hasta aproximadamente 225 °C, manteniendo la presión a aproximadamente 10,5 bar;
- disminuir la presión en el autoclave a un valor de aproximadamente 1 bar, mientras se mantiene la temperatura a un valor entre 225 y 230 °C;
- disminuir aún más la presión a un valor inferior a 0,4 bar y elevando la temperatura a un valor superior a 230 °C;
- extraer del autoclave la copoliamida así producida.

**[0023]** El copolímero producido en las etapas descritas anteriormente se descarga a continuación del autoclave; en general, para mejorar la descarga, la presión dentro del autoclave se eleva nuevamente hasta 3-4 bar con un gas

inerte.

**[0024]** En la presente descripción, los términos "autoclave" y "reactor de polimerización" se usan como sinónimos.

## 5 Breve descripción de las figuras

### **[0025]**

- La Figura 1 muestra la curva de flujo obtenida en una poliamida de la invención mediante la combinación de resultados con un reómetro rotacional ( $\eta^*$  como una función de  $\omega$ ) con los obtenidos con el reómetro capilar ( $\eta$  como una función de  $\dot{\gamma}$ ) a 240 °C;
- La Figura 2 muestra una curva similar a la de la Figura 1, medida a 260 °C.

### **Descripción detallada de la invención**

**[0026]** La copoliamida de la invención se obtiene a partir de la polimerización de tres componentes de partida, la caprolactama, la sal del ácido adípico-hexametilendiamina y la sal del ácido isoftálico-isoforondiamina. Como se ha dicho, es un copolímero "aleatorio", en el que las unidades derivadas de caprolactama, ácido adípico, ácido isoftálico, hexametildiamina e isoforondiamina se distribuyen aleatoriamente.

**[0027]** La caprolactama es un producto comercial fácil de encontrar.

**[0028]** La sal del ácido adípico-hexametilendiamina (también conocida en la industria como "sal de AH", una definición que se adoptará en el resto de la descripción) y la sal del ácido isoftálico-isoforondiamina (indicada a continuación como "sal de IPD-IPA") se usan en forma de soluciones acuosas a una concentración de aproximadamente el 50 %. Estas soluciones se preparan partiendo de los respectivos diácidos y diaminas (disponibles en el mercado) en condiciones de temperatura y presión no suficientes para provocar la condensación, y por lo tanto la polimerización de las mismas; en estas condiciones suaves, solo ocurre la salificación debido a la transferencia de protones por los grupos carboxílicos de los diácidos a los grupos amino de las diaminas.

**[0029]** En detalle, la solución de sal de AH se prepara añadiendo una cantidad estequiométrica de ácido adípico seco a una solución acuosa de hexametildiamina, verificando la consecución de la relación estequiométrica correcta de los dos componentes mediante la medición del pH de la solución, que debe estar en el intervalo de 7,4 a 7,7; es importante un control estricto del equilibrio ácido-diamina para permitir un control del peso molecular final del polímero. Si es necesario, la sal de AH puede purificarse de cualquier residuo usando soluciones de ácido adípico y hexametildiamina en metanol; en estas soluciones, la sal, ligeramente soluble, precipita formando cristales blancos, mientras que las impurezas permanecen en solución. Además, la solución de la sal de AH puede decolorarse usando carbón activado.

**[0030]** La preparación de la solución de sal de IPD/IPA tiene lugar en un reactor calentado, usando las siguientes cantidades de los componentes de partida: 56 % de agua destilada; 22,57 % de isoforondiamina; 21,43 % de ácido isoftálico.

**[0031]** Se carga agua destilada en el reactor, a lo que se añade lentamente polvo de isoforondiamina, dejando la solución bajo agitación durante aproximadamente 10-15 minutos. Después de eso, el ácido isoftálico se carga, lentamente y bajo agitación, durante aproximadamente una hora, verificando que el producto se disuelva. Al final de la adición del ácido, la solución se deja en agitación durante 30 minutos y se verifica el pH, que debe estar entre 6,8 y 7,2; la lectura del pH debe llevarse a cabo a una temperatura inferior a 40 °C. Si el pH no está entre 6,8 y 7,2, se debe llevar al intervalo indicado añadiendo el diácido o la diamina, dependiendo de si el pH es más alto o más bajo que dicho intervalo.

**[0032]** La composición preferida del copolímero de la invención se obtiene a partir de las siguientes cantidades de reactivos:

- caprolactama 80,5 %;
- sal de AH 14,5 %;
- sal de IPD/IPA 5 %.

**[0033]** El copolímero de tres componentes de la invención tiene las siguientes características físicas principales:

- un punto de fusión de aproximadamente 200 °C, aproximadamente 20 °C menor que el del polímero de referencia PA 6;
- una permeabilidad al oxígeno, P, medida de acuerdo con la norma ASTM D1434, menor o igual a  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ , menor que la de las copoliamidas similares disponibles en el mercado;
- un valor de transparencia, medido como un porcentaje de transmitancia según la norma ASTM D1003, de

aproximadamente  $93,1 \pm 0,1$ , comparable al de las poliamidas disponibles en el mercado de mayor transparencia.

5 **[0034]** El bajo punto de fusión es una característica útil tanto desde el punto de vista de las aplicaciones en películas coextruidas, como con respecto a las temperaturas operativas de los extrusores en aplicaciones de monofilamento y tecnopolímero en general, también permite un ahorro de energía debido al uso de temperaturas más bajas en todos los procesos en los que se usan los copolímeros de la invención, así como menores esfuerzos para generar los giros roscados necesarios de los extrusores.

10 **[0035]** En el segundo aspecto de la misma, la invención se refiere al proceso para la producción del copolímero descrito anteriormente.

15 **[0036]** En la primera operación del proceso, se carga un tanque homogeneizador con una solución acuosa al 80 % de caprolactama bajo una corriente de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno); a continuación se añade una solución acuosa al 4 % de  $H_3PO_4$ , en una cantidad tal que este ácido constituye aproximadamente el 0,011-0,012 % de la carga total, a continuación se añade un antiespumante, normalmente del tipo de silicona, en cantidades de aproximadamente el 0,006 % sobre la carga total; el orden de adición de  $H_3PO_4$  y del agente antiespumante puede invertirse. La mezcla se deja bajo agitación a aproximadamente 90 °C durante el tiempo necesario para la carga en el reactor de polimerización, en general aproximadamente 10 minutos.

20 **[0037]** Se carga una solución de sal de AH en un recipiente de transferencia, que puede ser un recipiente dedicado o el homogeneizador mencionado anteriormente, después de que la solución de caprolactama se haya descargado al reactor; la cantidad de solución es tal que la proporción de caprolactama/sal de AH se encuentra dentro de los límites indicados anteriormente. La solución se mantiene en agitación suave, para evitar la precipitación parcial de la sal.

25 **[0038]** Finalmente, el procedimiento llevado a cabo con la solución de sal de AH se repite con la solución de sal de IPD/IPA, cargando una cantidad de esta en el recipiente de transferencia u homogeneizador de modo que las proporciones en peso de caprolactama/sal de AH/sal de IPD/IPA caigan dentro de los límites dados arriba.

30 **[0039]** Antes de su carga en el autoclave, las tres soluciones mencionadas anteriormente deben mantenerse bajo atmósfera inerte, para no introducir oxidantes en la mezcla de reacción (aparte, por supuesto, de las trazas siempre presentes en los procesos industriales como impurezas inevitables), que podrían degradar el polímero resultante. La solución de caprolactama, como se ha indicado anteriormente, se prepara dentro del homogeneizador bajo gas inerte. Las soluciones AH e IPD/IPA también pueden prepararse bajo gas inerte; alternativamente, estas soluciones pueden prepararse al aire, cambiando la atmósfera que cubre por gas inerte dentro del recipiente de transferencia o el homogeneizador.

35 **[0040]** El recipiente de transferencia en el que las soluciones de la sal de AH y la sal de IPD/IPA mencionadas anteriormente se cargan y mantienen bajo agitación es preferiblemente el mismo homogeneizador en el que se prepara la solución de caprolactama; esta disposición es conveniente porque simplifica la construcción de la planta de producción. Operando con esta disposición, las tres soluciones se preparan por separado (y posteriormente) se introducen o se cargan en el homogeneizador, y desde este, se descargan en el reactor de polimerización una cada vez.

40 **[0041]** La transferencia de las soluciones desde el recipiente de transferencia o el homogeneizador al reactor de polimerización puede llevarse a cabo por medio de bombas o incluso simplemente por gravedad, disponiendo el autoclave debajo o de cualquier forma a una altura inferior con respecto al homogeneizador. Alternativamente, la transferencia puede ser causada por diferentes valores de presión dentro de los dos contenedores, manteniendo la presión en el recipiente de transferencia u homogeneizador en un valor más alto en comparación con la presión dentro del autoclave; como ejemplo, el autoclave se puede mantener a presión atmosférica mientras la presión en el homogeneizador se lleva a un valor de 1,5 bar. Las dos medidas pueden adoptarse simultáneamente, para facilitar aún más la transferencia al autoclave en caso de que esto ocurra gracias a la gravedad.

45 **[0042]** A la solución final así obtenida, que contiene caprolactama, sal de AH y sal de IPD/IPA, es posible añadir agua para ajustar la viscosidad global de la carga y favorecer la agitación de la misma.

50 **[0043]** El autoclave generalmente se preacondiciona haciendo circular un aceite en su camisa de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 260 °C; la mezcla de reactivos descrita anteriormente tiene una temperatura de entrada en el autoclave de aproximadamente 100-110 °C, pero se calienta rápidamente a las temperaturas necesarias para la reacción.

55 **[0044]** Entonces, comienza la polimerización real, en una atmósfera de gas inerte, normalmente nitrógeno. La polimerización se lleva a cabo de acuerdo con las etapas conocidas en el campo de la presurización, evaporación, descompresión y vacío; todas las etapas de polimerización tienen lugar bajo agitación.

5 **[0045]** En la etapa de presurización, después del sellado hermético del autoclave, la temperatura de la mezcla de reacción aumenta, alcanzando al final de esta etapa aproximadamente 210-220 °C; en esta etapa, tiene lugar la evaporación del agua de la solución y la apertura del anillo de caprolactama, con el comienzo de las reacciones de poliadición entre el ácido aminocaproico y el anillo de lactama y algunas reacciones de policondensación entre el ácido y los grupos amina de los componentes cargados en el autoclave; la evaporación del agua inicialmente presente en las soluciones, y la formación de agua adicional como consecuencia de las reacciones de condensación, da lugar al aumento de la presión interna hasta valores superiores a 10 bar (por ejemplo, alrededor de 10,5 bar). La presión del autoclave mantiene el agua disuelta en la mezcla de reactivos, permitiendo la apertura del anillo de caprolactama y evitando que las sales precipiten; la mezcla se mantiene en agitación para garantizar la mayor homogeneidad posible. Esta etapa tiene una duración total de entre algunas decenas de minutos a una hora.

15 **[0046]** En la etapa siguiente, de evaporación, la temperatura de la mezcla reactiva se incrementa a valores de aproximadamente 225 °C, y la mayor parte del agua en solución se evapora; la presión en el sistema se mantiene en alrededor de 10,5 bar. En esta etapa, junto con el vapor de agua, también se liberan pequeñas cantidades de caprolactama y diaminas, que se recuperan. En esta etapa, que tiene una duración de entre aproximadamente 15-30 minutos, comienzan las reacciones de polimerización reales, es decir, la poliadición de la caprolactama y parcialmente la policondensación.

20 **[0047]** Sigue la etapa de descompresión, la presión se pasa lentamente de 10,5 bar a un valor inferior a aproximadamente 1 bar, a través de una válvula de ventilación del autoclave, eliminando de nuevo el vapor de agua. La temperatura se mantiene entre 225 °C y 230 °C. En esta etapa, cuando la presión está en el intervalo entre aproximadamente 2 y 2,5 bar y la temperatura se mantiene entre 225 °C y 230 °C, las reacciones de policondensación y transamidación se vuelven preponderantes. Esta etapa, durante la cual las reacciones de polimerización casi llegan a su finalización, tiene una duración de entre una hora y dos horas. La polimerización producida se revela por un aumento en la tensión medida del agitador causada por el aumento en la viscosidad y el peso molecular del polímero, a partir de valores cercanos al 5 % de las etapas anteriores, a valores entre aproximadamente el 35 y el 50 % de la fuerza aplicada por el agitador, medido como absorción en Amperios del motor en comparación con el máximo teórico.

30 **[0048]** La siguiente etapa de vacío, que dura entre una y dos horas, tiene lugar a valores de presión inferiores a 0,4 bar y temperaturas de la mezcla de reacción superiores a 230 °C, manteniendo bajo control la tensión del agitador. En esta etapa, la cantidad de agua en el sistema se reduce aún más, desplazando así el equilibrio de policondensación hacia la formación de otros enlaces amida. También se producen reacciones de transamidación entre las cadenas de polímero ya formadas; con el aumento del peso molecular del polímero, también aumenta la viscosidad de la masa de reacción; en consecuencia, controlando la viscosidad a través de la medición de la tensión del agitador, es posible decidir cuándo detener la reacción, obteniendo un polímero del peso molecular deseado. El valor real de la tensión del agitador para detener la reacción depende de la geometría y el tamaño específicos del autoclave y el agitador; sin embargo, este valor puede determinarse para cada aparato específico por medio de unas pocas pruebas indicativas, como sabe el técnico experto.

40 **[0049]** Además de completar la polimerización, en esta etapa se eliminan el agua residual solubilizada en el polímero y no eliminada en las etapas anteriores, así como agua de condensación adicional.

45 **[0050]** El polímero se descarga a continuación del autoclave por medio de una bomba centrífuga, y se fuerza en una matriz; el extruido así producido (en la industria también denominado comúnmente "spaghetti") se enfría en agua y se envía al corte, con el que se obtienen los gránulos cilíndricos que son la forma en que se comercializa el producto; esta etapa dura aproximadamente una hora.

50 **[0051]** El polímero en bruto así obtenido se lava preferiblemente con agua de lactama y finalmente con agua destilada para eliminar los monómeros y oligómeros que no han reaccionado; todas las aguas de lavado son recuperadas, reconcentradas y reutilizadas; los gránulos se secan posteriormente en una atmósfera inerte, generalmente nitrógeno.

55 **[0052]** La viscosidad relativa,  $V_r$ , del copolímero final tiene valores de aproximadamente 3,8. La viscosidad relativa es un parámetro típico utilizado para la caracterización de polímeros: se determina midiendo el tiempo de caída de una solución que consiste en 1 g de polímero en 1 dl de  $H_2SO_4$  al 96 % en un capilar Ubbelohde a 20 °C y dividiendo el valor así obtenido por el tiempo de caída del  $H_2SO_4$  disolvente en las mismas condiciones.

60 **[0053]** El tiempo del proceso de la invención es más largo que los típicos requeridos por la producción de poliamida 6; las etapas de evaporación y descompresión requieren más tiempo y son más lentas debido a las diferentes presiones involucradas. Esta medida es necesaria para evitar pérdidas excesivas de diaminas durante las etapas de presurización y evaporación.

65 **[0054]** La invención se describirá adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1

**[0055]** Producción de un copolímero de tres componentes al azar de acuerdo con la invención en forma de una película.

5 **[0056]** Siguiendo los procedimientos de producción informados en la descripción anterior, se produce un copolímero de tres componentes con las siguientes cantidades de componentes de partida:

– caprolactama 80,5 %;

10 – sal de AH 14,5 %;

– sal de IPD/IPA 5 %.

15 **[0057]** Después del premezclado de los componentes, estos se hacen reaccionar en el autoclave con las condiciones que se muestran en la Tabla 1:

**Tabla 1**

Paso	Presión (bar)	T de la mezcla o el polímero (°C)	T del fluido de calentamiento (°C)	Tiempo (min)	Fuerza de agitación (%)
Carga del autoclave	0,46	110	270	11	0
Presurización	0,5 a 10,5	210	298	50	10
Evaporación	10,63	225	298	33	15
Descompresión	10,5 a 0,5	230	280	93	30
Vacío	0,3	240	280	72	37-38
Descarga	0,17	240	270	88	0

20 **[0058]** El polímero así obtenido, después del lavado y secado, se procesa en una planta piloto para la producción de películas de burbujas, teniendo las características constructivas y operativas que se muestran en la Tabla 2:

**Tabla 2**

Extrusoras GIMAC	W/D = 24, D <sub>tornillo</sub> = 12 mm
Cabeza de coextrusión TEACH-LINE	Matriz de soplado de 3 capas de tipo RWT 25
Sistema de recogida TEACH-LINE	Línea de soplado de película de tipo BL 50
Temperaturas de extrusión (°C)	245 - 235 - 235
Velocidad de extrusión (rpm)	55
Velocidad de recolección (m/min)	3

25 **[0059]** La película así producida tiene un grosor de  $37 \pm 3 \mu\text{m}$ .

### **Ejemplo 2**

**[0060]** Se llevan a cabo una serie de caracterizaciones en la película producida en el Ejemplo 1 para medir las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, de barrera a los gases y reológicas, como se detalla a continuación.

30

#### Propiedades mecánicas

**[0061]** Los ensayos de resistencia a la tracción se llevan a cabo sobre la película, tanto en la dirección de estiramiento de la máquina (MD) como en la dirección transversal al estiramiento (TD), según la norma ASTM D882-91, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 3:

35

**Tabla 3**

Cantidad medida	Dirección MD	Dirección TD
E (MPa)	$1610 \pm 130$	$1290 \pm 100$
$\sigma_{sn}$ (MPa)	$51 \pm 4$	$32 \pm 7$
$\epsilon_{sn}$ (%)	$4,7 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,4$
$\sigma_{rot}$ (MPa)	$32 \pm 3$	$34 \pm 8$
$\epsilon_{rot}$ (%)	$80 \pm 9$	$150 \pm 60$
Resistencia ( $\text{mJ/mm}^3$ )	$30 \pm 8$	$46 \pm 20$

#### Propiedades térmicas

40

**[0062]** Las propiedades térmicas se evaluaron sometiendo las muestras de prueba a un ciclo térmico de calentamiento, enfriamiento y calentamiento.

**[0063]** La siguiente tabla (Tabla 4) enumera las propiedades térmicas, en términos de temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y aquellas estructurales en términos de grado de cristalinidad (Xc) de la película, obtenidas en diferentes barridos térmicos.

5

Tabla 4

	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
Primer calentamiento	52,4	200,05	51,29	21,4	/	/
Enfriamiento	/	/	/	/	154,10	41,66
Segundo calentamiento	55,60	196,72	41,95	17,5	/	/

#### Propiedades ópticas

10 **[0064]** La turbidez, la transmitancia y la claridad se miden en la película del Ejemplo 1 según la norma ASTM D1003. Se obtienen los siguientes valores:

- turbidez (%):  $0,90 \pm 0,08$ ;
- transmitancia (%):  $93,2 \pm 0,1$ ;
- 15 – claridad (%):  $99,3 \pm 0,4$ .

#### Propiedades de barrera

20 **[0065]** La permeabilidad (P), la difusividad (D) y la solubilidad del oxígeno (S) se miden en la película del Ejemplo 1 de acuerdo con la norma ASTM D1434. Se obtienen los siguientes valores:

- P ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ): 0,12;
- D  $\cdot 10^9$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ): 3,8;
- 25 S  $\cdot 10^2$  ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{ bar}$ ): 3,9

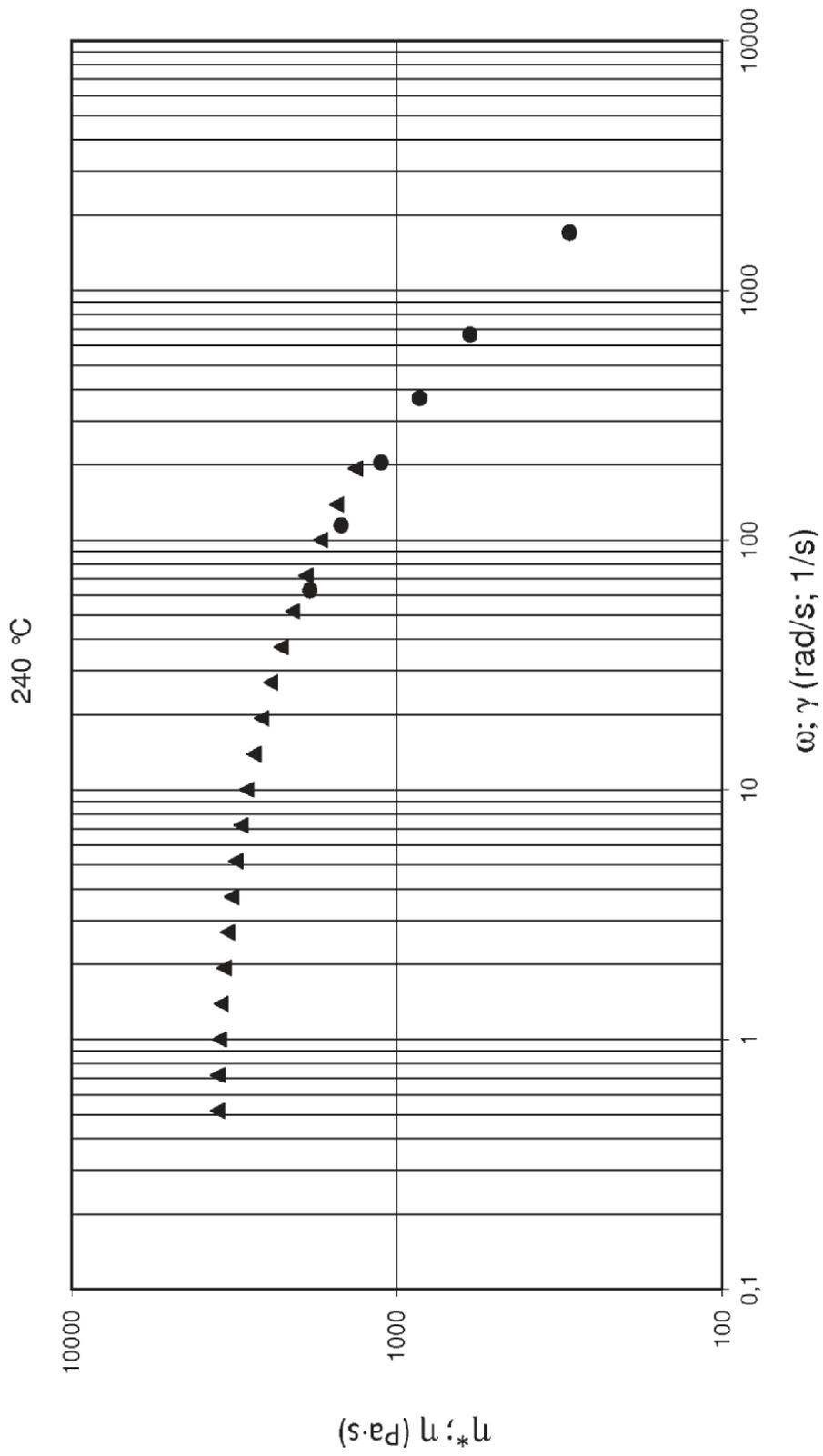
#### Análisis reológico

30 **[0066]** La película producida en el Ejemplo 1 se acondiciona, en preparación para los ensayos reológicos, con un tratamiento de 48 horas a 23 °C y una humedad relativa del 50 %. Las curvas de flujo, obtenidas de la combinación de los resultados obtenidos con el reómetro rotacional ( $\eta^*$  vs  $\omega$ ) con los obtenidos con el reómetro capilar ( $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$ ), se muestran en las Figuras 1 y 2, respectivamente, para la prueba a 240 °C y para la prueba a 260 °C; en los gráficos de las Figuras, los puntos indicados con un triángulo se relacionan con mediciones hechas con un reómetro rotacional, mientras que los que se muestran con un círculo se refieren a mediciones hechas con un reómetro capilar.

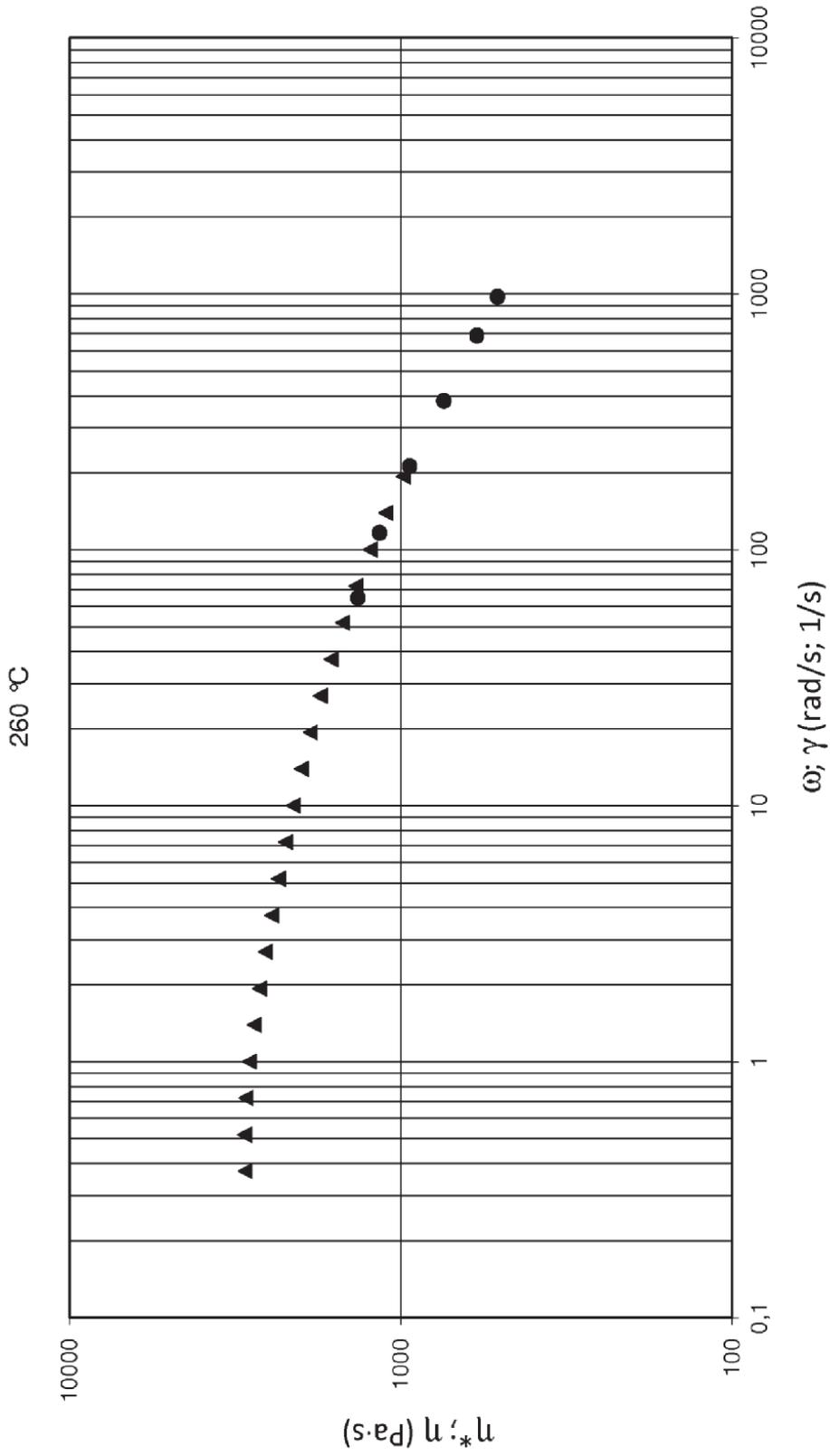
35

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Copoliamida aleatoria que tiene alta transparencia, punto de fusión reducido en comparación con la poliamida PA 6 y permeabilidad reducida del gas, obtenida por policondensación de:
- caprolactama en una cantidad entre el 65 y el 92,5 % en peso;
  - sal del ácido adípico y hexametilendiamina en una cantidad comprendida entre el 5 y el 20 % en peso; y
  - sal del ácido isoftálico e isoforondiamina en una cantidad comprendida entre el 2 y el 15 % en peso.
- 10 **2.** Copoliamida según la reivindicación 1, obtenida por policondensación de:
- 80,5 % en peso de caprolactama;
  - 14,5 % en peso de sal del ácido adípico y hexametilendiamina;
  - 5 % en peso de sal del ácido isoftálico e isoforondiamina.
- 15 **3.** Copoliamida según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que tiene:
- un punto de fusión de aproximadamente 200 °C;
  - una permeabilidad al oxígeno, P, medida según la norma ASTM D1434, menor o igual a  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar}$ ;
  - un valor de transparencia, medido como porcentaje de transmitancia de acuerdo con la norma ASTM D1003, de aproximadamente  $93,1 \pm 0,1$ .
- 20 **4.** Proceso para la preparación de la copoliamida de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:
- preparar una solución acuosa de caprolactama que opera bajo una corriente de un gas inerte;
  - preparar soluciones acuosas separadas de sal del ácido adípico y hexametilendiamina, y de sal del ácido isoftálico e isoforondiamina, que operan bajo un gas inerte o en aire y que modifican la atmósfera a gas inerte dentro de un recipiente de transferencia u homogeneizador donde se cargan dichas soluciones;
  - alimentar, una cada vez, dichas soluciones acuosas bajo gas inerte en un autoclave que contiene una atmósfera de gas inerte;
  - presurizar el autoclave a una presión de aproximadamente 10 bar, aumentando la temperatura de la mezcla de dichas soluciones acuosas a un valor entre 210-220 °C;
  - aumentar la temperatura de dicha mezcla hasta aproximadamente 225 °C, manteniendo la presión a aproximadamente 10,5 bar;
  - disminuir la presión en el autoclave a un valor de aproximadamente 1 bar, mientras se mantiene la temperatura a un valor entre 225 y 230 °C;
  - reducir aún más la presión a un valor inferior a 0,4 bar y elevando la temperatura a un valor superior a 230 °C;
  - extraer del autoclave la copoliamida así producida.
- 30 **5.** Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la etapa de presurizar el autoclave dura entre algunas decenas de minutos y una hora.
- 35 **6.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, en el que la etapa de aumentar la temperatura de la mezcla hasta aproximadamente 225 °C dura entre aproximadamente 15 y 30 minutos.
- 40 **7.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la etapa de disminuir la presión en el autoclave dura entre una hora y dos horas.
- 45 **8.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que:
- dicha solución acuosa de caprolactama tiene una concentración de aproximadamente el 80 % en peso y además contiene ácido fosfórico en una cantidad tal que este ácido constituye aproximadamente el 0,011-0,012 % en peso de la mezcla total, y un agente antiespumante en una cantidad tal que este constituye aproximadamente el 0,006 % en peso de la mezcla total;
  - dicha solución acuosa de sal del ácido adípico y hexametilendiamina tiene una concentración de aproximadamente el 50 % en peso y un pH entre 7,4 y 7,7; y
  - dicha solución acuosa de sal del ácido isoftálico e isoforondiamina tiene una concentración de aproximadamente el 50 % en peso y un pH entre 6,8 y 7,2.
- 50 **9.** Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la descarga de la copoliamida se realiza introduciendo un gas inerte en el autoclave hasta alcanzar una presión de entre 3 y 4 bar.
- 55
- 60



**Fig. 1**



**Fig. 2**