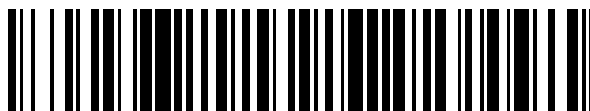


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 245**

51 Int. Cl.:

B29C 49/04 (2006.01)
B29C 49/22 (2006.01)
B29C 49/64 (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
B29K 77/00 (2006.01)
B29L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2010 E 10806490 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2463078**

54 Título: **Procedimiento para producir un contenedor**

30 Prioridad:

04.08.2009 JP 2009181868
04.08.2009 JP 2009181869
04.08.2009 JP 2009181871

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2014

73 Titular/es:

mitsubishi gas chemical company, inc.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

ODA, TAKAFUMI y
OTAKI, RYOJI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 455 245 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 un contenedor.

5 ÁMBITO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un contenedor, y más específicamente, a un procedimiento de producción de un contenedor formado por un material que comprende una composición de una resina de poliamida obtenida mediante la policondensación de m-xililenodiamina y un ácido dicarboxílico alifático y un ácido dicarboxílico aromático.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Una resina de poliamida tiene un excelente comportamiento mecánico y por lo tanto es ampliamente usada como material para productos moldeados por inyección, tales como partes de automóviles y eléctricas y electrónicas. Además, la resina de poliamida se usa como material de envasado de alimentos, bebidas, fármacos, partes electrónicas, y similares. Por supuesto, una poliamida (nylon MX) obtenida mediante una reacción de policondensación entre una xililenodiamina y un ácido dicarboxílico alifático, en particular, una poliamida (poliamida MXD6) obtenida a partir de m-xililenodiamina y ácido adipico, tiene una baja permeabilidad a una sustancia gaseosa tal como oxígeno o dióxido de carbono, y por lo tanto se usa como un material de barrera gaseosa en un producto moldeado tal como una película o una botella.

En los años recientes, como contenedor para el almacenamiento de combustible, un contenedor de resina para combustible formado mediante un moldeo por soplado directo o similares ha atraído la atención desde el punto de vista de, por ejemplo, reducir el peso, no requerir un tratamiento anticorrosión, mejorar el grado de libertad de la forma, reducir el número de etapas de procesamiento y automatizar la producción, y el contenedor ha sustituido gradualmente un contenedor metálico para combustible. Sin embargo, una poliolefina (en particular, polietileno de alta densidad) usada en el contenedor de resina para combustible es excelente en resistencia mecánica, procesabilidad de moldeo y eficacia económica, pero tiene un mal comportamiento de barrera frente a un combustible (en lo sucesivo, también denominada "propiedad de barrera de combustible"), y por lo tanto es difícil que cumpla la normativa para una cantidad de infiltración de combustible.

Por lo tanto, se ha propuesto, por ejemplo, un procedimiento que implica la realización de un tratamiento con flúor dentro del contenedor y un contenedor multicapa que incluye una capa de barrera de combustible, que está formada por una resina de poliamida, y un copolímero de etileno-alcohol vinílico, o similares, con una propiedad de barrera de combustible, como una capa intermedia entre capas de polietileno (véanse los Documentos de Patente 1 a 5, por ejemplo). De ellos, el tratamiento con flúor ahora se usa menos debido a la dificultad para asegurar la seguridad en la manipulación de un gas peligroso, y la recolección del gas tras el tratamiento, por ejemplo. En el caso del contenedor multicapa, la cantidad de infiltración de combustible puede ser reducida en un cierto grado proporcionando la capa de barrera de combustible, pero la propiedad de capa de barrera frente a un combustible todavía es imperfecta. Cuando se aumenta el espesor de la capa de barrera de combustible se pueden provocar problemas tales como una disminución en la absorción de impactos en el momento del impacto, un aumento en el peso y un aumento en el coste, y por lo tanto que ha sido difícil que el contenedor multicapa cumpla suficientemente una normativa que será más rigurosa en el futuro.

Además, la adición de etanol o similares a la gasolina puede disminuir la cantidad de combustible fósil que se va a usar, dando como resultado una reducción en la cantidad de emisiones de dióxido de carbono. Por lo tanto, se ha realizado un estudio sobre el uso de etanol como combustible, pero el nylon 6 y un copolímero de etileno-alcohol vinílico es inferior en su propiedad de barrera frente a un alcohol. Consecuentemente, se ha requerido un material con una propiedad de barrera mejorada frente a un combustible que contiene un alcohol.

Mientras tanto, un contenedor para aplicaciones tales como combustible se moldea habitualmente mediante un procedimiento de soplado directo, pero el material de barrera de combustible convencional mencionado anteriormente es inferior en su resistencia al calor y tiende a provocar la gelificación mediante un aumento en la temperatura de una resina o la acumulación de una resina, lo que restringe las condiciones de producción. Además, es necesario reciclar las virutas generadas durante el moldeo, y cambiar la resina por una resina con una excelente termoestabilidad al operar o detener un aparato, y hay problemas en la productividad y en el uso eficiente del material. En particular, si la resina tiene una baja viscosidad en fundido, el procedimiento de soplado directo provoca una reducción que disminuye excesivamente el espesor del producto resultante o que provoca defectos tales como un espesor no uniforme. Además, cuando la temperatura de moldeo es demasiado alta, la viscosidad en fundido de una poliolefina usada en la capa externa disminuye hasta provocar una reducción, lo cual no es preferido.

En un contenedor multicapa para combustible obtenido mediante el moldeo de un material que incluye una resina de poliamida con una propiedad de barrera de combustible como una capa intermedia mediante el procedimiento de soplado directo, existe un problema ya que el material de barrera de combustible no es suministrado en un sitio de

pinzamiento generado durante el moldeado, y el combustible se infiltra desde el sitio de pinzamiento, dando como resultado una disminución en la propiedad de barrera de combustible. Por lo tanto, recientemente se han desarrollado un contenedor de combustible multicapa que incluye una resina de poliamida en una capa interna y un contenedor de combustible formado por una mezcla de una resina de poliamida con una poliolefina. En dichos
5 contenedores de combustible, la resina de poliamida con la propiedad de barrera de combustible está en contacto con un combustible, y por lo tanto la propiedad de barrera de combustible se puede mantener hasta un alto nivel.

Además, el Documento de Patente 6 describe una resina de poliamida obtenida mediante la copolimerización de m-xililenodiamina con un ácido dicarboxílico alifático y un ácido naftalenodicarboxílico, y describe que la resina de
10 poliamida tiene una excelente propiedad de barrera de combustible.

Además, el Documento de Patente 7 describe que puede obtenerse una resina de poliamida con una excelente propiedad de barrera de combustible, en particular, una propiedad de barrera de alcohol, mediante el mantenimiento de un polímero obtenido mediante la copolimerización de m-xililenodiamina con un ácido dicarboxílico alifático y
15 ácido isoftálico en presencia del 1 a 30 % en peso de agua a entre 70 y 120 °C durante entre 0,5 y 4 horas para cristalizar el polímero y realizar un tratamiento térmico en una atmósfera de un gas inerte o similar a una temperatura de desde (el punto de fusión del polímero - 50 °C) hasta (el punto de fusión del polímero - 10 °C) durante entre 1 y 12 horas.

20 LISTA DE DOCUMENTOS CITADOS

BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES

- [Documentos Patente 1] JP 03-32815 A
25 [Documentos Patente 2] JP 05-345349 A
[Documentos Patente 3] JP 06-340033 A
[Documentos Patente 4] JP 09-29904 A
[Documentos Patente 5] JP 2001-97053 A
[Documentos Patente 6] JP 2005-314487 A
30 [Documentos Patente 7] JP 2006-45528 A

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

PROBLEMA TÉCNICO

35 Sin embargo, se descubrió que la resina de poliamida descrita en el Documento de Patente 6 tenía una elevada propiedad de barrera de combustible pero tenía una insuficiente resistencia al etanol debido a que la resina de poliamida tenía un grado de cristalización excesivamente bajo debido a una elevada tasa de copolimerización del ácido naftalenodicarboxílico. Es decir, se descubrió que una razón por la que la resistencia al etanol de la resina de
40 poliamida no mejoraba era el bajo grado de cristalización de la resina de poliamida.

Además, según se mencionó anteriormente, el contenedor es moldeado habitualmente mediante el procedimiento de soplado directo, y en el caso de producir un contenedor mediante el procedimiento de soplado directo, desde el punto de vista de la productividad, el molde se abre para sacar el contenedor tan pronto como se endurece la resina
45 o similar que está en contacto con el molde.

Por lo tanto, se considera que el grado de cristalización de la resina de poliamida mejora si se mantiene la resina de poliamida obtenida mediante la copolimerización de m-xililenodiamina con un ácido dicarboxílico alifático y un ácido naftalenodicarboxílico en un molde de un aparato de moldeado por soplado directo durante un largo periodo de
50 tiempo. Sin embargo, un procedimiento que implica retener la resina sometida al soplado directo en el molde durante un largo periodo de tiempo con objeto de aumentar el grado de cristalización, disminuye la productividad, y por lo tanto no puede ser empleado en la producción real.

Además, incluso si se usa la resina de poliamida cristalizada descrita en el Documento de Patente 7 como material,
55 en el caso de producir un contenedor mediante el procedimiento de soplado directo, es necesario disminuir la viscosidad de la resina de poliamida de forma que la resina pueda ser moldeada, lo que puede disminuir el grado de cristalización de la resina de poliamida durante el moldeado por soplado, dando como resultado una disminución de la resistencia al etanol y de la propiedad de barrera de combustible del contenedor resultante.

60 Un problema que va a ser resuelto por la presente invención es proporcionar un procedimiento eficiente de producción de un contenedor con una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes mediante el uso de una resina de poliamida obtenida mediante la copolimerización de m-xililenodiamina y un ácido dicarboxílico alifático y un ácido dicarboxílico aromático.

65 SOLUCIÓN AL PROBLEMA

La presente invención proporciona el siguiente procedimiento de producción de un contenedor.

(1) Un procedimiento de producción de un contenedor, que comprende las etapas de:

inflar un material en un molde mediante soplado directo, material que comprende una composición de una resina de poliamida que contiene entre 0,01 y 2 partes en masa de un promotor de la cristalización y 100 partes en masa de una resina de poliamida obtenida mediante la policondensación de un componente de diamina que comprende 70 mol % o más de m-xililenodiamina y un componente de un ácido dicarboxílico que incluye un ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal con entre 4 y 12 átomos de carbono y un ácido dicarboxílico aromático a una proporción molar de entre 97:3 y 90:10; y

retener el material en el molde, cuya temperatura está controlada a entre 0 y 60 °C, durante un tiempo que comienza inmediatamente después del soplado directo y que dura el 30 % o más del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la composición de resina de poliamida a una temperatura constante de 160 °C.

(2) El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con el anteriormente mencionado punto (1), en el que el ácido dicarboxílico aromático es de uno o más tipos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

(3) El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con el anteriormente mencionado punto (1) o (2), en el que la temperatura pico debido a la cristalización durante el calentamiento en una calorimetría diferencial de barrido de la composición de resina de poliamida es de 160 °C o menos.

(4) El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con uno cualquiera de los anteriormente mencionados puntos (1) a (3), en el que el contenedor es un contenedor multicapa; y el soplado directo del material que comprende la composición de resina de poliamida se realiza de forma que al menos una capa del contenedor multicapa sea una capa formada con el material que comprende la composición de resina de poliamida.

(5) El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con el anteriormente mencionado punto (4), en el que al menos una capa distinta a la capa formada por el material que comprende la composición de resina de poliamida del contenedor multicapa es una capa formada por un material que comprende una resina de poliolefina.

(6) El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con el anteriormente mencionado punto (4) o (5), en el que el soplado directo del material que comprende la composición de resina de poliamida se realiza de forma que la capa formada del material que comprende la composición de resina de poliamida esté dispuesta en una superficie interna del contenedor.

EFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, es posible producir eficazmente el contenedor con una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes mediante el aumento del grado de cristalización de una resina de poliamida obtenida mediante la copolimerización de m-xililenodiamina y un ácido dicarboxílico alifático y un ácido dicarboxílico aromático.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES

La presente invención es un procedimiento de producción de un contenedor, que comprende las etapas de: inflar un material en un molde mediante soplado directo, material que comprende una composición de resina de poliamida que contiene entre 0,01 y 2 partes en masa de un promotor de la cristalización y 100 partes en masa de una resina de poliamida obtenida mediante la policondensación de un componente de diamina que comprende un 70 mol % o más de m-xililenodiamina y un componente de un ácido dicarboxílico que incluye un ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal con entre 4 y 12 átomos de carbono y un ácido dicarboxílico aromático a una proporción molar de entre 97:3 y 90:10; y retener el material en el molde, cuya temperatura está controlada a entre 0 y 60 °C, durante un tiempo que comienza inmediatamente después del soplado directo y que dura el 30 % o más de un tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la composición de resina de poliamida a una temperatura constante de 160 °C.

Los inventores de la presente invención han descubierto que puede producirse eficientemente un contenedor con una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes disminuyendo el contenido de un ácido dicarboxílico aromático en los ácidos dicarboxílicos y reteniendo un material que comprende una composición de resina de poliamida que incluye un promotor de la cristalización en un molde cuya temperatura está controlada a entre 0 y 60 °C, durante un tiempo que comienza inmediatamente después del soplado directo y que dura el 30 % o más del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la composición de resina de poliamida a una temperatura constante de 160 °C. La presente invención se ha completado basándose en dicho hallazgo.

La resina de poliamida usada en la presente invención puede obtenerse mediante la policondensación de un componente de diamina que comprende 70 mol % o más de m-xililenodiamina y un componente de un ácido dicarboxílico que incluye un ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal con entre 4 y 12 átomos de carbono y un ácido dicarboxílico aromático a una proporción molar de entre 97:3 y 90:10.

En la presente invención se usa m-xililenodiamina como el componente de diamina, pero también pueden usarse otros componentes de diamina. Por ejemplo, pueden usarse p-xililenodiamina, p-fenilenodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, tetrametilenodiamina, pentametilenodiamina, octametilenodiamina y nonametilenodiamina.

5

Desde el punto de vista de la propiedad de barrera de combustible, el contenido de m-xililenodiamina en el componente de diamina es de 70 mol % o más, preferiblemente de 75 mol % o más, más preferiblemente de 85 mol % o más, aún más preferiblemente de 90 mol % o más, y su límite superior es de 100 mol %.

- 10 En la presente invención, el ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal con entre 4 y 12 átomos de carbono y el ácido dicarboxílico aromático como componente para mejorar la resistencia al etanol se usan como el componente ácido dicarboxílico.

Algunos ejemplos de los ácidos dicarboxílicos alifáticos α,ω -lineales con entre 4 y 12 átomos de carbono incluyen

15 ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido undecanodioico y ácido dodecanodioico. De éstos se prefiere el ácido adípico.

- Algunos ejemplos del ácido dicarboxílico aromático incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, un ácido
- 20 naftalenodicarboxílico y un ácido bifenildicarboxílico. Como el ácido naftalenodicarboxílico pueden usarse isómeros tales como ácido 1,2-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico. Los naftalenodicarboxílicos pueden estar copolimerizados.

25

Particularmente desde el punto de vista de mejorar la propiedad de barrera de combustible, se prefiere copolimerizar en grandes cantidades una diamina con un anillo aromático y un ácido dicarboxílico con un anillo aromático.

- En la presente invención, el ácido dicarboxílico aromático es preferiblemente de uno o más tipos seleccionados de
- 30 entre el grupo que consiste en ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

- En la formación de la resina de poliamida no se impone ninguna limitación en particular sobre la incorporación de cualquier otro componente formador de poliamida distinto al descrito anteriormente. Algunos ejemplos de dichos componentes formadores de poliamida incluyen lactamas tales como caprolactama, valerolactama, lauro lactama, y
- 35 undecalactama, y ácidos aminocarboxílicos tales como ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico.

- En general, cuando se añade un componente tal como el ácido dicarboxílico aromático a la m-xililenodiamina y el ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal con entre 4 y 12 átomos de carbono para realizar la copolimerización, la resina de poliamida resultante tiende a descristalizar. Si la resina de poliamida se descristaliza, la resina tiene una
- 40 resistencia al etanol deteriorada, y por lo tanto debería mantener un cierto nivel de grado de cristalización.

- En la presente invención, desde el punto de vista de mantener el grado de cristalización de la resina de poliamida, se disminuye el contenido en ácido dicarboxílico aromático, y la proporción molar entre el ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal con entre 4 y 12 átomos de carbono y el ácido dicarboxílico aromático ((ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal):(ácido dicarboxílico aromático)) es desde 97:3 hasta 90:10 desde el punto de vista de la resistencia al etanol y de la propiedad de barrera de combustible. Si el contenido del ácido dicarboxílico aromático es menor que el de la proporción molar, es difícil producir una resina de poliamida con una excelente propiedad de barrera de combustible, mientras que si el contenido del ácido dicarboxílico aromático es mayor que el de la proporción molar, es difícil producir una resina de poliamida con una excelente resistencia al etanol porque disminuye el grado de cristalización
- 50 de la resina de poliamida.

- Como procedimiento de producción de la resina de poliamida se prefiere un procedimiento que implique la adición de un compuesto que contiene átomos de fósforo para realizar la policondensación en fundido (polimerización en fundido), y el compuesto que contiene átomos de fósforo se añade preferiblemente durante la policondensación en
- 55 fundido. Por ejemplo, cuando la policondensación se realiza hasta el grado de polimerización de una resina que puede usarse como material para un contenedor, el historial térmico puede aumentar para provocar la gelificación o el coloreado de la resina de poliamida. Por otro lado, cuando se deja existir un compuesto que contiene átomos de fósforo en un sistema durante la policondensación en fundido, es posible evitar la coloración en amarillo de la poliamida resultante y evitar la disminución de la velocidad de reacción de amidación.

60

- Como procedimiento de policondensación en fundido se proporciona un procedimiento que implica, por ejemplo, calentar una sal de nailon formada por un componente de diamina y un componente de ácido dicarboxílico en presencia del compuesto que contiene átomos de fósforo bajo una presión elevada en presencia de agua, y realizar la polimerización en estado fundido mientras se extrae el agua añadida y el agua de condensación. Además,
- 65 también se proporciona un procedimiento que implica la adición directa de un componente de diamina a un componente de ácido dicarboxílico en estado fundido para realizar la policondensación. En este caso, la

policondensación progresa preferiblemente mediante la adición continua del componente de diamina al componente de ácido dicarboxílico para mantener el sistema de reacción en un estado líquido homogéneo mientras el sistema de reacción se calienta, de forma que la temperatura de la reacción no disminuya por debajo de los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida producidas.

5

El compuesto que contiene átomos de fósforo que va a ser añadido en el sistema de policondensación de la resina de poliamida de la presente invención no está particularmente limitado, y algunos ejemplos del mismo incluyen ácido dimetilfosfínico, ácido fenilmetilfosfínico, ácido hipofosforoso, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio, hipofosfito de etilo, ácido fenilfosfonoso, fenilfosfonito de sodio, fenilfosfonito de potasio, fenilfosfonito de litio, fenilfosfonito de etilo, ácido fenilfosfónico, ácido etilfosfónico, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de litio, fenilfosfonato de dietilo, etilfosfonato de sodio, etilfosfonato de potasio, ácido fosforoso, hidrogenofosfito de sodio, fosfito de sodio, fosfito de trietilo, fosfito de trifenilo y ácido pirofosforoso. De éstos se usan preferiblemente las sales metálicas del ácido hipofosforoso tales como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio e hipofosfito de litio porque tienen efectos particularmente elevados de promoción de una reacción de amidación y también tienen un excelente efecto anticolorante, y se prefiere particularmente el hipofosfito de sodio.

La cantidad de compuesto que contiene átomos de fósforo que va a ser añadido en un sistema de policondensación para la resina de poliamida de la presente invención es preferiblemente desde 50 hasta 400 ppm en masa, más preferiblemente desde 60 hasta 350 ppm en masa, aún más preferiblemente desde 70 hasta 300 ppm en masa en términos de la concentración de un átomo de fósforo en la resina de poliamida.

Además, preferiblemente se añade un compuesto metálico alcalino al sistema de policondensación de la resina de poliamida junto con el compuesto que contiene átomos de fósforo. Con objeto de evitar la coloración de la poliamida durante la policondensación debería haber presente una cantidad suficiente del compuesto que contiene átomos de fósforo. Sin embargo, en algunos casos, el compuesto puede inducir la gelificación de la poliamida, y por lo tanto el compuesto metálico alcalino se añade preferiblemente para ajustar la velocidad de la reacción de amidación. El compuesto metálico alcalino es preferiblemente un hidróxido de un metal alcalino o un acetato de un metal alcalino. Algunos ejemplos de hidróxidos de metales alcalinos incluyen hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio, y algunos ejemplos de acetatos de metales alcalinos incluyen acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio y acetato de cesio. Sin embargo, pueden usarse otros hidróxidos y acetatos sin estar limitados a los compuestos descritos anteriormente.

La resina de poliamida obtenida mediante la policondensación en fundido como se ha descrito anteriormente se extrae de una vez, se peletiza y se seca. Además, con objeto de aumentar el grado de polimerización, la resina de poliamida puede someterse a una polimerización en fase sólida. Como aparato calentador usado en el secado o en la polimerización en fase sólida se usan adecuadamente un aparato de secado por calor continuo, un aparato calentador de tambor rotatorio denominado secador giratorio, un secador cónico o un secador rotatorio, y un aparato calentador cónico equipado internamente con una pala rotatoria denominado mezclador Nauta. Sin embargo, el aparato no se limita a los mismos, y pueden usarse procedimientos y aparatos conocidos. En particular, en el caso de realizar una polimerización en fase sólida de la resina de poliamida, de entre los aparatos mencionados anteriormente se usa preferiblemente un aparato de calentamiento por lotes que pueda sellar un sistema y realizar una policondensación fácilmente en un estado en el que el oxígeno que puede causar la coloración ha sido eliminado.

La resina de poliamida obtenida mediante la etapa de policondensación en fundido mencionada anteriormente y similar está menos coloreada e incluye únicamente una pequeña cantidad de gel. En la presente invención, desde el punto de vista del coloreado de un producto moldeado, se usa preferiblemente una resina de poliamida con un valor de "b*", que está determinado por el ensayo de diferencia de color de acuerdo con JIS-K-7105, de preferiblemente 3 o menos, más preferiblemente 2 o menos, aún más preferiblemente 1 o menos.

50

Con objeto de ajustar el valor de "b*" a 3 o menos, por ejemplo, puede añadirse un compuesto que contiene átomos de fósforo a un sistema de policondensación de la resina de poliamida en una cantidad de desde 50 hasta 400 ppm en masa en términos de la concentración de un átomo de fósforo en la resina de poliamida, dando como resultado la supresión de una disminución en el valor de "b*". Además, puede usarse una pala de agitación con una forma adecuada para evitar la transferencia de calor localizada a la poliamida durante la etapa de polimerización en fundido.

La composición de la resina de poliamida usada en la presente invención contiene la anteriormente mencionada resina de poliamida y un promotor de la cristalización desde el punto de vista de aumentar el grado de cristalización de la resina de poliamida y mejorar la resistencia al etanol y la propiedad de barrera de combustible de la resina de poliamida.

El promotor de la cristalización usado en la presente invención puede ser un promotor de la cristalización inorgánico u orgánico. Pueden usarse en combinación dos o más tipos de promotores de la cristalización.

65

Algunos ejemplos de promotores de la cristalización inorgánicos incluyen rellenos de vidrio (tales como fibra de

vidrio, fibra de vidrio molida (fibra molida), copos de vidrio y microesferas de vidrio), rellenos basados en silicato de calcio (tales como wollastonita), mica, talco (tal como talco en polvo y talco granulado mediante el uso de colofonia como aglutinante), caolín, filamentos de titanato de potasio, nitruro de boro, arcillas tales como silicato estratificado, un nanorelleno y fibra de carbono. El promotor de la cristalización inorgánico tiene preferiblemente un diámetro
 5 máximo 0,01 a 5 μm . En particular, el promotor de la cristalización inorgánico es preferiblemente talco en polvo con un diámetro de partícula de 3,0 μm o menos, más preferiblemente talco en polvo con un diámetro de partícula de desde aproximadamente 1,5 hasta 3,0 μm , particularmente preferiblemente talco en polvo con un diámetro de partícula de 2,0 μm o menos. Además, es particularmente preferido el talco granulado que usa el talco en polvo con colofonia como aglutinante, porque muestra un estado de dispersión particularmente satisfactorio en la resina de
 10 poliamida.

Además, el promotor de la cristalización orgánico puede ser el usado habitualmente para una resina termoplástica, y algunos ejemplos del mismo incluyen: una cápsula formada por una membrana bimolecular obtenida mediante la adición de un componente de un agente de nucleación o similar a una microcápsula o nanocápsula formada por una
 15 membrana bimolecular; un agente de nucleación de la cristalización con transparencia basada en bencilideno sorbitol o en fósforo; y un gelificador basado en amida de colofonia. En particular, se prefiere un agente de nucleación de la cristalización basado en bis(bencilideno) sorbitol.

El contenido en promotor de la cristalización es desde 0,01 hasta 2 partes en masa con respecto a 100 partes en
 20 masa de la resina de poliamida. Si el contenido es menor de 0,01 partes en masa, el efecto de la incorporación del promotor de la cristalización es pequeño, mientras que incluso si el contenido excede las 2 partes en masa, el efecto del aumento en el grado de cristalización de la resina de poliamida no aumenta, y disminuye la viscosidad en fundido del moldeo o la transparencia del producto moldeado se deteriora, dependiendo del tipo de agente de nucleación de la cristalización, lo que no es preferido. El contenido es particularmente preferiblemente de entre 0,1 y 1 partes en
 25 masa.

En la presente invención, cuando se usa el anteriormente mencionado promotor de la cristalización, es posible controlar el grado de cristalización, que se calcula a partir de la ecuación (1) mostrada a continuación, mediante el uso de un pico exotérmico (cantidad de calor A) atribuido a la cristalización en una calorimetría diferencial de barrido,
 30 y un pico endotérmico (cantidad de calor B) atribuido a la fusión, del 5 % o más, y la composición de la resina de poliamida tiene una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes.

$$\text{grado de cristalización} = ((\text{cantidad de calor B}) - (\text{cantidad de calor A})) / \text{cantidad de calor C} \times 100 (\%) \quad (1)$$

35 Aquí, la cantidad de calor C es el calor de fusión del cristal, y el valor es de 151 J/g.

Al mismo tiempo, las cantidades de calor están representadas como valores absolutos.

La composición de la resina de poliamida usada en la presente invención tiene una temperatura de pico
 40 (temperatura del pico de la cristalización) atribuida a la cristalización durante el calentamiento en una calorimetría diferencial de barrido de preferiblemente 160 °C o menos, más preferiblemente desde 140 hasta 160 °C. Una temperatura de pico baja atribuida a la cristalización durante el calentamiento significa que el producto resultante es cristalino y se ha obtenido a una elevada tasa de cristalización, y si la temperatura es de 160 °C o menos, puede mantenerse un grado de cristalización suficiente para ejercer resistencia al etanol. Si la tasa de cristalización es alta,
 45 la productividad no se deteriora debido a que el tiempo de retención en el molde puede acortarse en el caso de usar la composición de resina de poliamida de la presente invención como producto moldeado, tal como una botella por soplado directo.

El promotor de la cristalización puede ser incorporado en la resina de poliamida mediante, por ejemplo, la mezcla del
 50 promotor de la cristalización en la resina de poliamida, y la extrusión de la mezcla mediante el uso de un extrusor para producir una composición de resina de poliamida (en película) en la que el promotor de la cristalización está uniformemente dispersado en la resina de poliamida.

La composición de resina de poliamida que se va a usar en la presente invención puede contener, por ejemplo,
 55 aditivos tales como un deslustrante, un estabilizante térmico, un estabilizante de intemperie, un absorbente de UV, un plastificante, un pirorretardante, un antiestático, un agente anticolorante y un agente antigelificante, según se requiera, en un intervalo tal que los efectos de la presente invención no se deterioren.

Como índice de moldeabilidad de la composición de resina de poliamida usada en la presente invención se
 60 proporciona el grado de polimerización del polímero, y se usa un procedimiento para medir la viscosidad relativa como medio para la determinación del grado de polimerización del polímero.

La composición de resina de poliamida usada en la presente invención tiene una viscosidad relativa preferiblemente de desde 1,5 hasta 4,2, más preferiblemente desde 1,7 hasta 4,0, aún más preferiblemente desde 2,0 hasta 3,8
 65 desde el punto de vista de procesabilidad de moldeado.

Debería apreciarse que la viscosidad relativa, según se usa en este documento, es una proporción entre el tiempo de caída (t) de una disolución obtenida mediante la disolución de 0,2 g de la resina de poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 %, medido mediante el uso de un viscosímetro Cannon-Fenske a 25 °C, hasta un tiempo de caída (t₀) del propio ácido sulfúrico al 96 % medido en la misma, y se calcula mediante la siguiente ecuación (2).

5

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0$$

(2)

En la composición de resina de poliamida que se va a usar en la presente invención, la resina de poliamida específica mencionada anteriormente puede mezclarse con cualquier otra resina de poliamida. Algunos ejemplos de
 10 dichas otras resinas de poliamida incluyen poliamida 4, poliamida 6, poliamida 10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 4,6, poliamida 6,6, poliamida 6,10, poliamida 6IT (copolímero de isoftalamida de polihexametileno / tereftalamida de polihexametileno), poliamida 6I (isoftalamida de polihexametileno), poliamida 6T (tereftalamida de polihexametileno), poliamida 9T (tereftalamida de polinonametileno), poliamida MXD6 (adipamida de poli-m-xilileno), poliamida 1,3-BAC6 (adipamida de poli(ciclohexano-1,3-dimetileno)), poliamida 1,4-BAC6 (adipamida de poli(ciclohexano-1,4-dimetileno)), poliamida MXD10 (sebacamida de poli-m-xilileno), poliamida PXD10 (sebacamida de poli-p-xilileno) y poliamida MP6 (copolímero de adipamida de poli-m-xilileno / adipamida de poli-p-xilileno).
 15

Cuando se mezcla cualquiera de estas poliamidas con la resina de poliamida específica descrita anteriormente, es posible ajustar la viscosidad en fundido y evitar defectos de moldeado tales como un espesor no uniforme debido a
 20 una reducción, o similares.

Además, como material usado para la producción del contenedor en la presente invención puede usarse la composición de resina de poliamida como una mezcla con una resina termoplástica, tal como una resina de poliolefina, una resina de poliestireno, una resina de poliéster o una resina de policarbonato. Algunos ejemplos de la
 25 resina de poliolefina incluyen una resina de polietileno lineal de baja densidad, una resina de polietileno de baja densidad, una resina de polietileno de densidad media, una resina de polietileno de alta densidad, una resina de polietileno de alta densidad con un peso molecular ultra alto, una resina de polipropileno y una resina formada por un copolímero de dos o más tipos de olefinas seleccionadas de entre etileno, propileno, buteno, y similares, y mezclas de las mismas.

30

Además, en el caso de mezclar la composición de resina de poliamida con la resina termoplástica, se usa como agente compatibilizante preferiblemente una resina adhesiva o un copolímero basado en una olefina y/o estireno modificado con un ácido carboxílico insaturado o un anhídrido del mismo. Además, la viscosidad y la cantidad de resina de poliamida o de resina termoplástica añadida se ajustan deseablemente para proporcionar un estado de
 35 dispersión en el que se forma una capa continua tal que el contenido en resina de poliamida se modifica continuamente. Un procedimiento de mezcla puede ser cualquier procedimiento conocido, y algunos ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, un procedimiento que implica la mezcla en seco de gránulos de resina entre sí y la dispersión de la mezcla mediante el uso de un extrusor, un procedimiento que implica mezclar polvos de resina y dispersar la mezcla mediante el uso de un extrusor, y un procedimiento que implica dispersar resinas
 40 mediante el uso de una mezcladora.

De acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención, es posible producir un contenedor un monocapa formado por un material que comprende la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente, y un contenedor multicapa con una capa formada por un material que comprende la composición de
 45 resina de poliamida mencionada anteriormente y una capa formada por un material que comprende otra resina termoplástica.

En el caso de producir el contenedor multicapa, algunos ejemplos de la resina termoplástica usada en una capa distinta a la capa formada por el material que comprende la composición de resina de poliamida mencionada
 50 anteriormente incluye: la resina termoplástica ejemplificada anteriormente tal como una resina de poliolefina, una resina de poliestireno, una resina de poliéster, una resina de policarbonato y una resina de poliamida; y la otra resina de poliamida ejemplificada anteriormente. De entre las resinas termoplásticas, se usa preferiblemente una resina de polietileno de alta densidad de peso molecular ultra alto porque la resina es excelente para evitar la reducción durante el moldeo en hueco, resistencia al impacto, resistencia al hinchamiento por combustible y resistencia al
 55 agua. Además, las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente pueden mezclarse entre sí o mezclarse con otra resina tal como un elastómero, y por ejemplo, las resinas pueden mezclarse con otro aditivo tal como negro de carbón o un pirorretardante.

El procedimiento de la presente invención comprende la etapa de inflar un material que comprende la composición
 60 de resina de poliamida mencionada anteriormente en un molde mediante soplado directo. Específicamente, en la etapa, se prefiere que se forme un párison cilíndrico formado por un material que comprende la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente mediante el uso de un extrusor, y el párison que va a ser extruido en forma de tubo y sujeto con un molde, seguido de un soplado con aire a alta presión o similar para inflar y moldear el párison en un contenedor con forma de, por ejemplo, una botella, un tubo o un tanque.
 65

En el caso de producir el contenedor multicapa, el material se moldea preferiblemente mediante el uso de un troquel

cilíndrico, en un contenedor multicapa con forma de, por ejemplo, una botella, un tubo o un tanque, en el que se ha laminado una capa de barrera de combustible formada por un material que comprende la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente y una capa de resina termoplástica formada por una resina de poliolefina o similar.

5

Además, el procedimiento de la presente invención incluye, en la producción de un contenedor mediante el uso de un material que comprende la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente mediante un procedimiento de soplado directo, la etapa de retener el material mencionado anteriormente en el molde mencionado anteriormente, que ha sido ajustado a una temperatura de entre 0 °C y 60 °C, durante un tiempo que comienza inmediatamente después del soplado directo y que dura un 30 % o más del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la composición de la resina de poliamida a una temperatura constante de 160 °C. El uso del promotor de la cristalización mencionado anteriormente y de la etapa de retención puede aumentar el grado de cristalización de la resina de poliamida en un corto periodo de tiempo para suprimir la contracción del contenedor o similar al mínimo y para producir un contenedor con una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes.

La temperatura del molde se ajusta a entre 0 y 60 °C, preferiblemente a entre 10 y 50 °C, más preferiblemente a entre 20 y 40 °C desde el punto de vista de un enfriamiento eficaz del material que comprende la composición de resina de poliamida en un intervalo apropiado, de forma que se reduzca un mal aspecto en el moldeado o la contracción de un producto moldeado, y aumente el grado de cristalización hasta un nivel suficiente para una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes.

Además, el tiempo de retención en el molde es del 30 % o más, preferiblemente del 33 % o más, más preferiblemente del 35 % o más del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida a una temperatura constante de 160 °C, desde el punto de vista de aumentar el grado de cristalización hasta un nivel suficiente para conseguir una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes del material que comprende la composición de resina de poliamida. El límite superior del tiempo de retención en el molde se determina apropiadamente teniendo en cuenta el tipo de material y el espesor del contenedor, y en vista de la productividad, el tiempo de retención es del 1.000 % o menos, preferiblemente del 500 % o menos, más preferiblemente del 300 % o menos del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida a una temperatura constante de 160 °C.

Aquí, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento representa el tiempo hasta que se produce la mitad de la cristalización cuando se funde un gránulo o una película formada por la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente en un entorno de aire caliente a 260 °C durante 3 minutos mediante un procedimiento de intensidad de luz despolarizada y después cristaliza en un baño de aceite a 160 °C. Puede decirse que como el tiempo de cristalización es más corto, la tasa de cristalización del material es mayor. La razón por la que la cristalización se realiza a 160 °C es que la tasa de cristalización de la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente es la más alta a esta temperatura, y la medición puede realizarse fácilmente.

El espesor de cada capa del contenedor producido de acuerdo con la presente invención varía dependiendo de la forma del producto multicapa moldeado, y habitualmente el espesor de la capa de barrera de combustible se elige de entre el intervalo de 0,001 hasta 1 mm, mientras que el espesor de la capa de resina termoplástica se elige de entre el intervalo de 0,01 hasta 20 mm.

En la presente invención puede proporcionarse una capa de resina adhesiva (capa adhesiva) entre las capas para construir un producto moldeado multicapa, por ejemplo, entre una capa de barrera de combustible y una capa de resina termoplástica. Por ejemplo, en el caso de pegar una capa de resina termoplástica formada por una poliolefina, un copolímero de polietileno, polipropileno, o una olefina tal como etileno, propileno, o buteno, que está modificada con ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, o un anhídrido de ácido de los mismos, puede usarse como una resina adhesiva para la construcción de la capa. Además, en el caso en el que se forma una capa de resina termoplástica con poliéster o con policarbonato, algunos ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, un copolímero basado en etileno-acetato de vinilo, un producto reticulado de un copolímero basado en etileno-ácido acrílico con un metal alcalino o alcalinotérreo, y un copolímero basado en etileno-éster de ácido acrílico.

En la presente invención, las virutas y los productos defectuosos del moldeado pueden ser fundidos de nuevo e introducidos en un producto multicapa moldeado como una capa reciclada. En este caso, desde el punto de vista de la resistencia, la capa reciclada está dispuesta adecuadamente por fuera de la capa de barrera de combustible.

Algunos ejemplos de la construcción del contenedor multicapa mediante el uso de la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente incluyen, pero no se limitan a: una construcción con cinco capas de tres tipos formadas por, por ejemplo, desde la capa exterior, una capa de resina de polietileno de alta densidad / una capa adhesiva / la capa de la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente / la capa adhesiva / la capa de resina de polietileno de alta densidad; una construcción con siete capas de cuatro tipos formadas por, por

ejemplo, desde la capa exterior, una capa de resina de polietileno de alta densidad / una capa reciclada / la capa adhesiva / la capa de la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente / la capa adhesiva / la capa reciclada / la capa de la composición de resina de polietileno de alta densidad; y una construcción con tres capas de tres tipos formadas por, por ejemplo, desde la capa exterior, la capa de la composición de resina de polietileno de alta densidad / la capa adhesiva / la capa de la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente, en la que la composición de la resina de poliamida se pone en contacto con un combustible. Debe apreciarse que la construcción de tres tipos de tres capas incluye la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como una capa interna, y por lo tanto puede mantenerse una buena propiedad de barrera de combustible sin cortar la capa de la composición de resina de poliamida en un sitio de pinzamiento.

Debería apreciarse que, en el caso de que se use una composición de resina mixta que comprende la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida y una resina de poliolefina, la composición de resina de poliamida de la presente invención está preferiblemente dispersada en la poliolefina en un estado de capa en comparación con un estado de isla, para conseguir una buena propiedad de barrera de combustible. Además, un contenedor formado por la composición de resina mixta puede tener una monocapa o una multicapa, y en el caso de la multicapa, una capa formada por la composición de resina mixta puede usarse como cualquier capa, pero lo más preferiblemente se usa como una capa intermedia.

EJEMPLOS

A continuación se describe específicamente la presente invención mediante ejemplos y ejemplos comparativos. Debería apreciarse que las mediciones de las evaluaciones de la presente invención se realizaron de acuerdo con los siguientes procedimientos.

25 (1) Viscosidad relativa de la resina de poliamida

Se pesaron de forma precisa 0,2 g de una resina de poliamida y se disolvieron en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % con agitación a entre 20 y 30 °C. Inmediatamente después de que la resina se disolviera completamente se tomaron 5 ml de la disolución y se llevaron a un viscosímetro Cannon-Fenske y se dejaron reposar durante 10 minutos en un termostato a 25 °C, seguido de la medición del tiempo de caída (t). Además, se midió el tiempo de caída del propio ácido sulfúrico al 96 % (t₀) igual que anteriormente. Entonces se calculó una viscosidad relativa desde t y t₀ mediante la siguiente ecuación (2).

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0 \quad (2)$$

(2) Proporción de reacción molar de la resina de poliamida

La proporción de reacción molar de la resina de poliamida se calculó como sigue. En primer lugar se disolvió la resina de poliamida por separado en un disolvente mixto de fenol / etanol y un disolvente de alcohol metílico, y se realizó una titulación por neutralización con una disolución acuosa de ácido clorhídrico y una disolución acuosa de hidróxido sódico para determinar la concentración de los grupos carboxilo terminales y la concentración de los grupos amino terminales. Después se calculó la proporción de reacción molar a partir de la concentración de los grupos amino terminales y la concentración de los grupos carboxilo terminales mediante la siguiente ecuación (3).

$$\text{Proporción de reacción molar} = (1 - 18,015 \times \text{concentración de los grupos amino terminales} - 73,07 \times A) / (1 - 18,015 \times \text{concentración de los grupos carboxilo terminales} + 68,10 \times A) \quad (3)$$

Aquí, "A" representa (concentración de los grupos carboxilo terminales - concentración de los grupos amino terminales).

(3) Grado de cristalización y punto de fusión de la composición de resina de poliamida

Se usó una calorimetría diferencial de barrido (fabricado por Shimadzu Corporation, nombre del producto: DSC-60) para realizar una calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de aumento de la temperatura de 10 °C/min en una corriente de nitrógeno, y el grado de cristalización se calculó mediante la siguiente ecuación (1) a partir de un pico de temperatura atribuido a la cristalización durante la medición (pico de temperatura de cristalización) y un pico exotérmico (cantidad de calor A), y un pico de temperatura atribuido a la fusión (punto de fusión) y un pico endotérmico (cantidad de calor B). Debería apreciarse que el calor de fusión del cristal (cantidad de calor C) se definió como 151 J/g, y la cantidad de calor A y la cantidad de calor B están representadas como valores absolutos.

$$\text{Grado de cristalización} = ((\text{cantidad de calor B}) - (\text{cantidad de calor A}) / \text{cantidad de calor C} \times 100 (\%) \quad (1)$$

(4) Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la composición de resina de poliamida

Se determinó el tiempo hasta que se produjo la mitad de la cristalización cuando un producto obtenido mediante la fusión de cinco capas de películas, formadas cada una por una composición de resina de poliamida y con un

espesor de 100 μm , en un entorno de aire caliente a 260 °C durante tres minutos mediante un procedimiento de intensidad de despolarización se dejó cristalizar en un baño de aceite a 160 °C, mediante el uso de un aparato para la medición del tiempo de semi-cristalización (fabricado por Kotaki Seisakusho Ltd., nombre del producto: MK 701) como el tiempo de semi-cristalización.

5

(5) Coeficiente de infiltración de combustible de la película de la composición de resina de poliamida y tasa de infiltración de combustible del contenedor (botella)

Una composición de resina de poliamida obtenida mezclando un promotor de la cristalización con una resina de poliamida, se cargó en un extrusor de tornillo doble con un diámetro de 15 mm para preparar una película con un espesor 100 μm a una temperatura predeterminada de desde 240 hasta 260 °C. Se llenó un contenedor cilíndrico de acero inoxidable para la prueba de infiltración de combustible con 10 ml de un combustible (isooctano / tolueno / etanol = 50 / 50 / 12 vol %), y en el contenedor un producto obtenido mediante el corte de la película resultante en un círculo con un diámetro de 55 mm se emparedó entre dos empaques. En el mismo se enroscó fuertemente un tapón con el núcleo hueco. El contenedor para el ensayo de infiltración de combustible se puso boca abajo de forma que el combustible entrara en contacto con la película, y el contenedor se dejó en reposo en un termohigrostatato a prueba de explosiones ajustado a 40 °C / 65 % de HR. El peso del contenedor llenado con el combustible se midió arbitrariamente, y se calculó la tasa de infiltración de combustible a partir de la variación en el peso. Se realizó un ensayo de transcurso temporal durante 500 horas, y se determinó el coeficiente de infiltración de combustible ($\text{g} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{día})$) multiplicando la tasa de infiltración de combustible acumulada por el espesor de la película.

Mientras tanto, al igual que anteriormente, la botella producida por soplado directo se llenó con 100 ml del combustible, y la boca de la botella se precintó térmicamente con una película formada por polietileno y aluminio mediante el uso de una plancha, seguida de la determinación de la tasa de infiltración de combustible ($\text{g} / (\text{botella} \cdot \text{día})$) después del ensayo de transcurso temporal de 500 horas.

(6) Fuerza de retención (resistencia al etanol) de la película de la composición de resina de poliamida

Una película de resina de poliamida con una anchura de 10 mm, una longitud de 100 mm y un espesor de 100 μm se sumergió en etanol a 23 °C durante una semana y después se lavó con agua destilada. Después de eso, se realizó un acondicionamiento a la humedad durante una semana en un entorno a 23 °C y con un 50 % de HR, y se realizó un ensayo de tracción mediante el uso de un comprobador de tracción (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., Strograph V1-C) a una tasa de tracción de 50 mm/min. La fuerza de retención (%) se calculó a partir de la fuerza de ruptura a la tracción resultante y la fuerza de ruptura a la tracción en el caso en el que la película no se había sumergido en etanol, y se usó como un índice de resistencia al etanol.

Ejemplo 101

Se pesaron 4,70 mol de ácido adípico (AA) y 0,30 mol de ácido isoftálico purificado (PIA, fabricado por A. G. International Chemical Co., Ltd.) y se cargaron en un recipiente de reacción de 3 l con un revestimiento equipado con un agitador, un deflegmador, un refrigerador, un tanque de goteo y un tubo de introducción de gas nitrógeno, y la sustitución con nitrógeno se realizó suficientemente. Además, la mezcla se mezcló con agitación en una pequeña cantidad de una corriente de nitrógeno a 160 °C para que se fundiera en una suspensión. Se añadieron gota a gota a la misma 4,97 mol de m-xililenodiamina (MXDA) con agitación durante 160 minutos. Durante el procedimiento se aumentó la temperatura interna de manera continua hasta 250 °C. El agua destilada producida por la adición gota a gota de la m-xililenodiamina fue descargada del sistema a través del deflegmador y el refrigerador. Una vez finalizada la adición gota a gota de la m-xililenodiamina, se aumentó la temperatura interior hasta 260 °C, y la suspensión se dejó reaccionar adicionalmente durante 1 hora. El polímero resultante se sacó por una boquilla en el fondo del recipiente de reacción en forma de hebras, se enfrió con agua, y después se cortó en gránulos, para obtener así una resina de poliamida (A1) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido isoftálico purificado) = 94:6. La resina de poliamida resultante (A1) se secó a vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

Mientras tanto se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 1 parte en masa de talco en polvo (promotor de la cristalización, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd., nombre del producto DG-5000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (A1) para producir una película con un espesor de 100 μm mediante el uso de un extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 1 muestra los resultados.

Además, tres extrusores de tornillo único cada uno con un diámetro de 40 mm capaces de extruir hasta tres tipos de cinco capas de párisons y una máquina de producción de botellas por soplado directo formada por un troquel cilíndrico y un molde de contenedor de 200 ml, se usaron para producir una botella por soplado directo que incluía tres capas de tres tipos, es decir, desde la capa exterior, una capa formada por polietileno de alta densidad (HDPE) (fabricado por Japan Polyethylene Corporation, nombre del producto: HB332R), una capa formada por un adhesivo

(fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, nombre del producto: Modic L502) y una capa de barrera de combustible como la capa más interna, es decir, una capa formada por una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 1 parte en masa de talco en polvo (promotor de la cristalización, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd; nombre del producto: DG-5000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (A1). La botella por soplado directo resultante tenía un volumen de 200 ml y un espesor total de aproximadamente 1,2 mm, y la capa de barrera de combustible tenía un espesor de aproximadamente 0,3 mm. En este caso, la temperatura del molde fue de 30 °C, y el tiempo de retención en el molde fue de 7 segundos (el 36,8 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento). Se midió la tasa de infiltración de combustible de la botella resultante. La Tabla 1 muestra los resultados.

10 Ejemplo 102

Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 0,4 partes en masa de un agente de nucleación de la cristalización orgánico basado en bis(N-propilbencilideno) sorbitol (fabricado por Milliken, nombre del producto: Millad NX8000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (A1). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 1 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y el tiempo de retención en el molde se cambió a 25 segundos (el 33,3 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 1 muestra los resultados.

25 Ejemplo 103

Se obtuvo una resina de poliamida (A2) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido isoftálico purificado) = 90:10 de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto porque la cantidad de ácido adípico (AA) cargado se cambió a 4,50 mol, y la cantidad de ácido isoftálico purificado (PIA, fabricado por A.G. International Chemical Co., Ltd.) cargado se cambió a 0,50 mol. La resina de poliamida resultante (A2) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

Además, se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que la resina de poliamida (A1) se cambió por la resina de poliamida (A2). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 1 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101, excepto porque la resina de poliamida (A1) se cambió por la resina de poliamida (A2), y el tiempo de retención en el molde se cambió a 8 segundos (el 38,1 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 1 muestra los resultados.

45 Ejemplo 104

Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que la cantidad del agente de nucleación de la cristalización orgánico añadido se cambió a 0,1 partes en masa. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 1 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 105

Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que la cantidad del agente de nucleación de la cristalización orgánico añadido se cambió a 1,8 partes en masa. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 1 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 1 muestra los

resultados.

Ejemplo 106

- 5 Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que la temperatura del molde se cambió a 5 °C, y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 107

- 10 Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que la temperatura del molde se cambió a 55 °C, y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 201

- 15 Se obtuvo una resina de poliamida (B1) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido tereftálico purificado) = 94:6 de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que el ácido isoftálico purificado se cambió por ácido tereftálico purificado (PTA, fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.). La resina de poliamida resultante (B1) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

- 20 Además, se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que la resina de poliamida (A1) se cambió por la resina de poliamida (B1). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 2 muestra los resultados.

- Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que la resina de poliamida (A1) se cambió por la resina de poliamida (B1), y el tiempo de retención en el molde se cambió a 8 segundos (el 32,0 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 202

- Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 0,4 partes en masa de un agente de nucleación de la cristalización orgánico (fabricado por Milliken, nombre del producto: Millad NX8000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (B1). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 2 muestra los resultados.

- Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y el tiempo de retención en el molde se cambió a 30 segundos (el 31,6 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 203

- Se obtuvo una resina de poliamida (B2) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido tereftálico purificado) = 90:10 de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que la cantidad de ácido adípico (AA) cargado se cambió a 4,50 mol, y la cantidad de ácido tereftálico purificado cargado (PTA, fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) se cambió a 0,50 mol. La resina de poliamida resultante (B2) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

- Además, se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que la resina de poliamida (B1) se cambió por la resina de poliamida (B2). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 2 muestra los resultados.

- Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que la resina de poliamida (B1) se cambió por la resina de poliamida (B2), y el tiempo de retención en el molde se cambió a 15 segundos (el 37,5 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 301

Se obtuvo una resina de poliamida (C1) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido 2,6-naftalenodicarboxílico) = 94:6 de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que el ácido isoftálico purificado se cambió por ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDCA). La resina de poliamida resultante (C1) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

Además, se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que la resina de poliamida (A1) se cambió por la resina de poliamida (C1). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 3 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que la resina de poliamida (A1) se cambió por la resina de poliamida (C1), y el tiempo de retención en el molde se cambió a 6 segundos (el 37,5 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplo 302

Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 0,4 partes en masa de un agente de nucleación de la cristalización orgánico (fabricado por Milliken, nombre del producto: Millad NX8000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (C1). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 3 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y el tiempo de retención en el molde se cambió a 20 segundos (el 31,3 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplo 303

Se obtuvo una resina de poliamida (C2) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido 2,6-naftalenodicarboxílico) = 90:10 de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que la cantidad de ácido adípico (AA) cargado se cambió a 4,50 mol, y la cantidad de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDCA) se cambió a 0,50 mol. La resina de poliamida resultante (C2) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

Además, se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que la resina de poliamida (C1) se cambió por la resina de poliamida (C2). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 3 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que la resina de poliamida (C1) se cambió por la resina de poliamida (C2), y el tiempo de retención en el molde se cambió a 20 segundos (el 35,7 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 101

Se obtuvo una resina de poliamida (D1), es decir, poliamida MXD6, de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que se usaron 4,70 mol de ácido adípico (AA) y 4,67 mol de m-xililenodiamina (MXDA) como materiales de partida. La resina de poliamida resultante (D1) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

Además, se usó la resina de poliamida (D1) (sin añadir un promotor de la cristalización) para preparar una película con un espesor de 100 µm mediante el uso de un extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 4 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 15 segundos (el 41,7 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se cambió la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como material para la capa de barrera de combustible por la resina de poliamida (D1) (sin añadir un promotor de la cristalización), y se

midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 102

- 5 Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 101 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 6 segundos (el 16,7 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 103

- 10 Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 101 excepto por que se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 1 parte en masa de talco en polvo (promotor de la cristalización, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd., nombre del producto DG-5000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (D1). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 4 muestra los resultados.

- Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 101 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y el tiempo de retención en el molde se cambió a 5 segundos (el 55,6 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 104

- 25 Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 103 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 2 segundos (el 22,2 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 4 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 105

- Se obtuvo una resina de poliamida (A4) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido isoftálico purificado) = 85:15 de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que la cantidad de ácido adípico (AA) cargado se cambió a 4,25 mol, y la cantidad de ácido isoftálico purificado (PIA, fabricado por A.G. International Chemical Co., Ltd.) cargado se cambió a 0,75 mol. La resina de poliamida resultante (A4) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

- Además, se usó la resina de poliamida (A4) (sin añadir un promotor de la cristalización) para preparar una película con un espesor de 100 µm mediante el uso del extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 5 muestra los resultados.

- Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 200 segundos (el 31,3 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como material para la capa de barrera de combustible se cambió por la resina de poliamida (A4) (sin añadir un promotor de la cristalización), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 5 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 106

- Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 105 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 150 segundos (el 23,4 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 5 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 107

- Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 105 excepto por que se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 1 parte en masa de talco en polvo (promotor de la cristalización, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd., nombre del producto: DG-5000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (A4). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 5 muestra los resultados.

- Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 105 excepto

por que se usó la composición de resina de poliamida, y el tiempo de retención en el molde se cambió a 60 segundos (el 37,5 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 5 muestra los resultados.

5 Ejemplo Comparativo 108

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 107 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 30 segundos (el 18,8 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 5 muestra los resultados.

10

Ejemplo Comparativo 205

Se obtuvo una resina de poliamida (B4) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido tereftálico purificado) = 85:15 de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que la cantidad de ácido adípico (AA) cargado se cambió a 4,25 mol, y la cantidad de ácido tereftálico purificado (PTA, fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) se cambió a 0,75 mol. La resina de poliamida resultante (B4) se secó a vacío en 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

Además, se usó la resina de poliamida (B4) (sin añadir un promotor de la cristalización) para preparar una película con un espesor de 100 µm mediante el uso de un extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 6 muestra los resultados.

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 650 segundos (el 30,1 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como material para la capa de barrera de combustible se cambió por la resina de poliamida (B4) (sin añadir un promotor de la cristalización), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 6 muestra los resultados.

30

Ejemplo Comparativo 206

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 205 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 300 segundos (el 13,9 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 6 muestra los resultados.

35

Ejemplo Comparativo 207

Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 205 excepto por que se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 1 parte en masa de talco en polvo (promotor de la cristalización, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd., nombre del producto DG-5000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (B4). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 6 muestra los resultados.

45

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 205 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y el tiempo de retención en el molde se cambió a 170 segundos (el 31,5 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 6 muestra los resultados.

50

Ejemplo Comparativo 208

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 207 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 100 segundos (el 18,5 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 6 muestra los resultados.

55

Ejemplo Comparativo 305

Se obtuvo una resina de poliamida (C4) con una proporción molar de (ácido adípico):(ácido 2,6-naftalenodicarboxílico) = 80:20 de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que la cantidad de ácido adípico (AA) se cambió a 4,0 mol, y la cantidad de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDCA, fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) se cambió a 1,0 mol. La resina de poliamida resultante (C4) se secó en vacío a 140 °C durante 6 horas, y después se midieron la viscosidad relativa y la proporción de reacción molar.

65

Además, se usó la resina de poliamida (C4) (sin añadir un promotor de la cristalización) para preparar una película

con un espesor de 100 μm mediante el uso de un extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 7 muestra los resultados.

5

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 150 segundos (el 37,5 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como material para la capa de barrera de combustible se cambió por la resina de poliamida (C4) (sin añadir un promotor de la cristalización), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 7 muestra los resultados.

10

Ejemplo Comparativo 306

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 305 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 100 segundos (el 25,0 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 7 muestra los resultados.

15

Ejemplo Comparativo 307

Se preparó una película de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 305 excepto por que se usó una composición de resina de poliamida obtenida mediante la mezcla en seco de 1 parte en masa de talco en polvo (promotor de la cristalización, fabricado por Matsumura Sangyo Co., Ltd., nombre del producto DG-5000) en 100 partes en masa de la resina de poliamida (C4). Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 7 muestra los resultados.

20

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 305 excepto por que se usó la composición de resina de poliamida, y el tiempo de retención en el molde se cambió a 40 segundos (el 40,0 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 7 muestra los resultados.

25

Ejemplo Comparativo 308

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 307 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 20 segundos (el 20,0 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 7 muestra los resultados.

35

Ejemplo Comparativo 109

Se usó la resina de poliamida (A1) (sin añadir un promotor de la cristalización) para preparar una película con un espesor de 100 μm mediante el uso de un extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 8 muestra los resultados.

40

45

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 25 segundos (el 32,9 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como material para la capa de barrera de combustible se cambió por la resina de poliamida (A1) (sin añadir un promotor de la cristalización), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 8 muestra los resultados.

50

Ejemplo Comparativo 110

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 109 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 15 segundos (el 19,7 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 8 muestra los resultados.

55

Ejemplo Comparativo 111

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 101 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 3 segundos (el 15,8 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 8 muestra los resultados.

60

Ejemplo Comparativo 112

65

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que la temperatura del molde se cambió a 65 °C, y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 8 muestra los resultados.

Ejemplo Comparativo 113

5

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 102 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 100 segundos (el 133 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y la temperatura del molde se cambió a 65 °C, y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 8 muestra los resultados.

10

Ejemplo Comparativo 209

Se usó la resina de poliamida (B1) (sin añadir un promotor de la cristalización) para preparar una película con un espesor de 100 µm mediante el uso de un extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 9 muestra los resultados.

15

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 30 segundos (el 31,3 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como material para la capa de barrera de combustible se cambió por la resina de poliamida (B1) (sin añadir un promotor de la cristalización), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 9 muestra los resultados.

20

Ejemplo Comparativo 210

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 209 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 10 segundos (el 10,4 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 9 muestra los resultados.

30

Ejemplo Comparativo 211

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 201 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 5 segundos (el 20,0 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 9 muestra los resultados.

35

Ejemplo Comparativo 309

Se usó la resina de poliamida (C1) (sin añadir un promotor de la cristalización) para preparar una película con un espesor de 100 µm mediante el uso de un extrusor de tornillo doble. Se determinaron la temperatura de pico de cristalización, el punto de fusión, la cantidad de calor A, la cantidad de calor B, el grado de cristalización, el tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento, el coeficiente de infiltración de combustible y la fuerza de retención de la película. La Tabla 10 muestra los resultados.

40

Además, se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 20 segundos (el 31,3 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y la anteriormente mencionada composición de resina de poliamida como material para la capa de barrera de combustible se cambió por la resina de poliamida (C1) (sin añadir un promotor de la cristalización), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 10 muestra los resultados.

45

Ejemplo Comparativo 310

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 309 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 15 segundos (el 23,4 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 10 muestra los resultados.

55

Ejemplo Comparativo 311

Se produjo una botella por soplado directo de la misma forma que en el Ejemplo 301 excepto por que el tiempo de retención en el molde se cambió a 3 segundos (el 18,8 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento), y se midió la tasa de infiltración de combustible. La Tabla 10 muestra los resultados.

60

[Tabla 1]
Tabla 1

Composición de resina de poliamida			Ejemplo 101	Ejemplo 102	Ejemplo 103	Ejemplo 104	Ejemplo 105	Ejemplo 106	Ejemplo 107
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100	100	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	94	94	90	94	94	94	94
		P/A	6	6	10	6	6	6	6
Promotor de la cristalización			DG-5000 1 parte en masa	NX8000 0,4 partes en masa	DG-5000 1 parte en masa	NX8000 0,1 partes en masa	NX8000 1,8 partes en masa	NX8000 0,4 partes en masa	NX8000 0,4 partes en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	Proporción de reacción molar		0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994	0,994
Película	Grado de cristalización (%)		11	13	5	13	15	13	13
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		147	158	157	158	158	158	158
	Punto de fusión (°C)		229	229	224	229	229	229	229
	Cantidad de calor A (J/g)		35	32	35	33	32	32	32
	Cantidad de calor B (J/g)		-52	-52	-43	-52	-55	-52	-52
Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)			19	75	21	75	75	75	75
Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))			0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3
Fuerza de retención (%)			97	97	92	96	97	97	97
Botella soplada	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	30	30	5	55
	Tiempo de retención en el molde (s)		7	25	8	25	25	25	25
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		36,8%	33,3%	38,1%	33,3%	33,3%	33,3%	33,3%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		1,4	1,4	1,8	1,4	1,4	1,4	1,4

[Tabla 2]
Tabla 2

Composición de resina de poliamida			Ejemplo 201	Ejemplo 202	Ejemplo 203
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	94	94	90
		PTA	6	6	10
Promotor de la cristalización			DG-5000 1 parte en masa	NX8000 0,4 partes en masa	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,4	2,4	2,4
	Proporción de reacción molar		0,994	0,994	0,994
Película	Grado de cristalización (%)		9	9	6
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		145	157	154
	Punto de fusión (°C)		233	233	229
	Cantidad de calor A (J/g)		31	31	35
	Cantidad de calor B (J/g)		-45	-45	-44
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)		25	95	40
	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m² · día))		0,5	0,5	0,6
Botella soplada	Fuerza de retención (%)		95	95	93
	Temperatura del molde (°C)		30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)		8	30	15
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		32,0%	31,6%	37,5%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		1,6	1,6	1,8

[Tabla 3]
Tabla 3

Composición de resina de poliamida			Ejemplo 301	Ejemplo 302	Ejemplo 303
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	94	94	90
		NDCA	6	6	10
Promotor de la cristalización			DG-5000 1 parte en masa	NX8000 0,4 partes en masa	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,4	2,4	2,4
	Proporción de reacción molar		0,994	0,994	0,994
Película	Grado de cristalización (%)		12	11	8
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		140	151	157
	Punto de fusión (°C)		230	230	222
	Cantidad de calor A (J/g)		32	31	38
	Cantidad de calor B (J/g)		-50	-48	-50
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)		16	64	56
	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m² · día))		0,5	0,5	0,7
	Fuerza de retención (%)		95	94	92
	Temperatura del molde (°C)		30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)		6	20	20
Botella soplada	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		37,5%	31,3%	35,7%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		1,5	1,6	1,8

[Tabla 4]
Tabla 4

Composición de resina de poliamida			Ejemplo Comparativo 101	Ejemplo Comparativo 102	Ejemplo Comparativo 103	Ejemplo Comparativo 104
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	100	100	100	100
Promotor de la cristalización			-	-	DG-5000 1 parte en masa	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,4	2,4	2,4	2,4
	Proporción de reacción molar		0,994	0,994	0,994	0,994
	Grado de cristalización (%)		13	13	17	17
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		139	139	125	125
	Punto de fusión (°C)		237	237	237	237
Película	Cantidad de calor A (J/g)		37	37	31	31
	Cantidad de calor B (J/g)		-57	-57	-57	-57
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)		36	36	9	9
	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))		0,9	0,9	0,8	0,8
	Fuerza de retención (%)		82	82	85	85
Botella soplada	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)		15	6	5	2
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		41,7 %	16,7 %	55,6 %	22,2 %
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		3,0	3,2	2,7	2,9

[Tabla 5]
Tabla 5

Composición de resina de poliamida			Ejemplo Comparativo 105	Ejemplo Comparativo 106	Ejemplo Comparativo 107	Ejemplo Comparativo 108
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	85	85	85	85
		PIA	15	15	15	15
Promotor de la cristalización			-	-	DG-5000 1 parte en masa	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,4	2,4	2,4	2,4
	Proporción de reacción molar		0,994	0,994	0,994	0,994
Película	Grado de cristalización (%)		2	2	3	3
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		172	172	163	163
	Punto de fusión (°C)		214	214	214	214
	Cantidad de calor A (J/g)		38	38	37	37
	Cantidad de calor B (J/g)		-41	-41	-42	-42
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)		640	640	160	160
Botella soplada	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))		1,2	1,2	1,1	1,1
	Fuerza de retención (%)		81	81	83	83
	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)		200	150	60	30
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		31,3%	23,4%	37,5%	18,8%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		4,0	4,0	3,7	4,0

[Tabla 6]
Tabla 6

Composición de resina de poliamida			Ejemplo Comparativo 205	Ejemplo Comparativo 206	Ejemplo Comparativo 207	Ejemplo Comparativo 208
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	85	85	85	85
		PTA	15	15	15	15
Promotor de la cristalización			-	-	DG-5000 1 parte en masa	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,2	2,2	2,2	2,2
	Proporción de reacción molar		0,993	0,993	0,993	0,993
Película	Grado de cristalización (%)		0,5	0,5	1	1
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		176	176	169	169
	Punto de fusión (°C)		218	218	218	218
	Cantidad de calor A (J/g)		37	37	37	37
	Cantidad de calor B (J/g)		-38	-38	-39	-39
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)		2160	2160	540	540
	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))		1,2	1,2	1,2	1,2
	Fuerza de retención (%)		83	83	83	83
Botella soplada	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)		650	300	170	100
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		30,1%	13,9%	31,5%	18,5%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		4,0	4,0	4,0	4,0

[Tabla 7]
Tabla 7

Composición de resina de poliamida			Ejemplo Comparativo 305	Ejemplo Comparativo 306	Ejemplo Comparativo 307	Ejemplo Comparativo 308
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	80	80	80	80
		NDCA	20	20	20	20
Promotor de la cristalización			-	-	DG-5000 1 parte en masa	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,3	2,3	2,3	2,3
	Proporción de reacción molar		0,993	0,993	0,993	0,993
Película	Grado de cristalización (%)		1	1	2	2
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		175	175	172	172
	Punto de fusión (°C)		214	214	214	214
	Cantidad de calor A (J/g)		13	13	12	12
	Cantidad de calor B (J/g)		-15	-15	-15	-15
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)		400	400	100	100
Botella soplada	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))		1,2	1,2	1,2	1,2
	Fuerza de retención (%)		80	80	80	80
	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)		150	100	40	20
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		37,5%	25,0%	40,0%	20,0%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		3,9	4,0	3,8	3,7

[Tabla 8]
Tabla 8

Composición de resina de poliamida			Ejemplo Comparativo 109	Ejemplo Comparativo 110	Ejemplo Comparativo 111	Ejemplo Comparativo 112	Ejemplo Comparativo 113
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	MXDA	100	100	100	100	100
	Ácido carboxílico	AA	94	94	94	94	94
		PIA	6	6	6	6	6
	Promotor de la cristalización		-	-	DG-5000 1 parte en masa	NX8000 0,4 partes en masa	NX8000 0,4 partes en masa
Gránulo	Viscosidad relativa		2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
	Proporción de reacción molar		0,994	0,994	0,994	0,994	0,994
Película	Grado de cristalización (%)		6	6	11	13	13
	Temperatura de pico de cristalización (°C)		163	163	147	158	158
	Punto de fusión (°C)		229	229	229	229	229
	Cantidad de calor A (J/g)		38	38	35	32	32
	Cantidad de calor B (J/g)		-47	-47	-52	-52	-52
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)		76	76	19	75	75
	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))		0,6	0,6	0,4	0,3	0,3
Botella soplada	Fuerza de retención (%)		89	89	97	97	97
	Temperatura del molde (°C)		30	30	30	65	65
	Tiempo de retención en el molde (s)		25	15	3	25	100
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento		32,9%	19,7%	15,8%	33,3%	133%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))		2,2	2,3	2,0	2,7	2,4

[Tabla 9]
Tabla 9

Composición de resina de poliamida		Ejemplo Comparativo 209	Ejemplo Comparativo 210	Ejemplo Comparativo 211
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	100	100	100
	Ácido carboxílico	94	94	94
		PTA	6	6
Promotor de la cristalización		-	-	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa	2,4	2,4	2,4
Película	Proporción de reacción molar	0,994	0,994	0,994
	Grado de cristalización (%)	5	5	9
	Temperatura de pico de cristalización (°C)	162	162	145
	Punto de fusión (°C)	233	233	233
	Cantidad de calor A (J/g)	32	32	31
	Cantidad de calor B (J/g)	-40	-40	-45
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)	96	96	25
Botella soplada	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))	0,7	0,7	0,5
	Fuerza de retención (%)	88	88	95
	Temperatura del molde (°C)	30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)	30	10	5
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento	31,3%	10,4%	20,0%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))	2,2	2,3	2,1

[Tabla 10]
Tabla 10

Composición de resina de poliamida		Ejemplo Comparativo 309	Ejemplo Comparativo 310	Ejemplo Comparativo 311
Proporción de la composición (proporción molar)	Amina	100	100	100
	Ácido carboxílico	94	94	94
		NDCA	6	6
Promotor de la cristalización		-	-	DG-5000 1 parte en masa
Gránulo	Viscosidad relativa	2,4	2,4	2,4
	Proporción de reacción molar	0,994	0,994	0,994
Película	Grado de cristalización (%)	7	7	12
	Temperatura de pico de cristalización (°C)	151	151	140
	Punto de fusión (°C)	230	230	230
	Cantidad de calor A (J/g)	39	39	32
	Cantidad de calor B (J/g)	-50	-50	-50
	Tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento (s)	64	64	16
	Coeficiente de infiltración de combustible (g · mm / (m ² · día))	0,7	0,7	0,5
Botella soplada	Fuerza de retención (%)	90	90	95
	Temperatura del molde (°C)	30	30	30
	Tiempo de retención en el molde (s)	20	15	3
	Porcentaje con respecto al tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento	31,3%	23,4%	18,8%
	Tasa de infiltración de combustible (g / (botella · día))	2,4	2,5	2,0

Los resultados revelaron que, en los Ejemplos 101 hasta 107, 201 hasta 203, y 301 hasta 303, se obtuvieron unas composiciones de resina de poliamida con un alto grado de cristalización del 5 al 15 %, y las películas formadas con las composiciones de resina de poliamida tenían coeficientes de infiltración de combustible de 0,3 a 0,7 g · mm / (m² · día) y una fuerza de retención del 92 al 97 %, y tenían una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes. Además, se descubrió que los contenedores que usan las composiciones de resina de poliamida como capas de barrera de combustible tenían unas excelentes tasas de infiltración de combustible de 1,4 a 1,8 g / (botella · día).

Por otro lado, en los Ejemplos Comparativos 101 hasta 104, aunque se obtuvieron unas composiciones de resina de poliamida con un alto grado de cristalización del 13 al 17 %, se descubrió que las películas formadas con las composiciones de resina de poliamida tenían coeficientes de infiltración de combustible inferiores, de 0,8 a 0,9 g · mm / (m² · día) y una fuerza de retención inferior, de 82 al 85 % porque las composiciones de resina de poliamida no contenían ningún ácido dicarboxílico aromático. Además, se descubrió que los contenedores que usan las composiciones de resina de poliamida como capas de barrera de combustible tenían unas tasas de infiltración de combustible inferiores, de 2,7 a 3,2 g / (botella · día).

Mientras tanto, en los Ejemplos Comparativos 105 hasta 108, 205 hasta 208, y 305 hasta 308, se obtuvieron unas composiciones de resina de poliamida con grados de cristalización tan bajos como del 0,5 al 3 % debido a que el contenido en ácido dicarboxílico aromático era elevado, y se descubrió que las películas formadas con las composiciones de resina de poliamida tenían coeficientes de infiltración de combustible inferiores, de 1,1 a 1,2 g · mm / (m² · día) y una fuerza de retención inferior, del 80 al 83 %. Además, se descubrió que los contenedores que usan las composiciones de resina de poliamida como capas de barrera de combustible tenían unas pobres tasas de infiltración de combustible, de 3,7 a 4,0 g / (botella · día).

Además, en los Ejemplos Comparativos 109, 110, 209, 210, 309, y 310 se obtuvieron unas composiciones de resina de poliamida con grados de cristalización del 5 al 7 %, aunque las composiciones no contenían ningún promotor de la cristalización, pero se descubrió que las películas formadas con las composiciones de resina de poliamida tenían coeficientes de infiltración de combustible de 0,6 a 0,7 g · mm / (m² · día) y una fuerza de retención del 88 al 90 %, lo que era ligeramente inferior a las de los Ejemplos 101 hasta 103, 201 hasta 203, y 301 hasta 303. Además, se descubrió que los contenedores que usan las composiciones de resina de poliamida como capas de barrera de combustible tenían unas tasas de infiltración de combustible inferiores, de 2,2 a 2,5 g / (botella · día).

Además, en los Ejemplos Comparativos 111, 211 y 311, se usaron las mismas composiciones de resina de poliamida que en los Ejemplos 101, 201 y 301, respectivamente, pero se descubrió que los contenedores obtenidos mediante la modificación de los tiempos de retención en el molde hasta menos del 30 % del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento tenían unas tasas de infiltración de combustible inferiores, de 2,0 a 2,1 g / (botella · día).

Además, en los Ejemplos Comparativos 112 y 113, se usaron las mismas composiciones de resina de poliamida que en el Ejemplo 102, pero se descubrió que los contenedores obtenidos mediante la modificación de la temperatura del molde a 65 °C tenían unas tasas de infiltración de combustible inferiores, de 2,4 a 2,7 g / (botella · día), aunque el tiempo de retención en el molde era del 30 % o más del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento. Además, los contenedores experimentaron una considerable contracción y similar, y tenían una precisión dimensional inferior.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

El contenedor producido mediante el procedimiento de la presente invención tiene una resistencia al etanol y una propiedad de barrera de combustible excelentes, y puede usarse adecuadamente para, por ejemplo, un tubo de combustible o un tanque de combustible alrededor de un motor de automóvil, o un tanque de combustible de una máquina equipada con un motor pequeño tal como una embarcación, una motonieve o un cortacésped.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un contenedor, que comprende las etapas de:
 - 5 inflar un material en un molde mediante soplado directo, material que comprende una composición de una resina de poliamida que contiene entre 0,01 y 2 partes en masa de un promotor de la cristalización y 100 partes en masa de una resina de poliamida obtenida mediante la policondensación de un componente de diamina que comprende 70 mol % o más de m-xililenodiamina y un componente de un ácido dicarboxílico que incluye un ácido dicarboxílico alifático α,ω -lineal con entre 4 y 12 átomos de carbono y un ácido dicarboxílico aromático según una proporción molar de entre 97:3 y 90:10; y
10 retener el material en el molde, cuya temperatura está controlada a entre 0 y 60 °C, durante un tiempo que comienza inmediatamente después del soplado directo y que dura el 30 % o más del tiempo de semi-cristalización durante el enfriamiento de la composición de resina de poliamida a una temperatura constante de 160 °C.
 - 15 2. El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido dicarboxílico aromático es de uno o más tipos seleccionados de entre el grupo que consiste en ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.
 - 20 3. El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que una temperatura de pico debido a la cristalización durante el calentamiento en una calorimetría diferencial de barrido de la composición de resina de poliamida es de 160 °C o menos.
 4. El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con una cualquiera de las
25 reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenedor es un contenedor multicapa; y el soplado directo del material que comprende la composición de resina de poliamida se realiza de forma que al menos una capa del contenedor multicapa es una capa formada con el material que comprende la composición de resina de poliamida.
 5. El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con la reivindicación 4, en el que al
30 menos una capa distinta de la capa formada por el material que comprende la composición de resina de poliamida del contenedor multicapa es una capa formada por un material que comprende una resina de poliolefina.
 6. El procedimiento de producción de un contenedor de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que el soplado directo del material que comprende la composición de resina de poliamida se realiza de forma que la capa
35 formada por el material que comprende la composición de resina de poliamida está dispuesta en una superficie interna del contenedor.