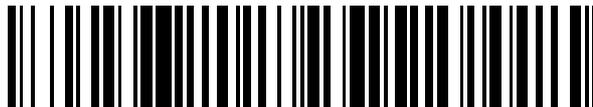


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 450**

51 Int. Cl.:

C08G 69/26 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2006 E 06729410 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 1860134**

54 Título: **Resina de poliamida semiaromática**

30 Prioridad:

18.03.2005 JP 2005078542

18.03.2005 JP 2005078692

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

20.07.2015

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

1621 SAKAZU

KURASHIKI-SHI, OKAYAMA 710-8622, JP

72 Inventor/es:

UCHIDA, KOICHI;

KIKUCHI, HIROFUMI;

KASHIMURA, TSUGUNORI;

YAMASHITA, TAKASHI y

YAMASAKI, HIROKI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 541 450 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

Resina de poliamida semiaromática

La presente invención se refiere a una resina de poliamida semiaromática en la que los terminales de polímero están altamente controlados. En particular, la presente invención se refiere a una resina de poliamida semiaromática que no solo exhibe excelentes propiedades adhesivas y compatibilidad con varios materiales resinosos que se utilizan cuando se forman aleaciones de polímero, sino que también exhibe excelente resistencia mecánica, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y estabilidad de residencia y que puede utilizarse preferiblemente como material de moldeo para, por ejemplo, recursos industriales, materiales industriales y productos domésticos. La presente invención también se refiere a una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática detallada anteriormente. Asimismo, la presente invención se refiere a una manguera de transporte de productos químicos (tubo) que incluye al menos una capa compuesta por una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática mencionada anteriormente y una resina a base de poliolefina modificada. Además de esto, la presente invención se refiere a una junta de tubería en la que la cantidad de permeación de combustible a través de la pared es pequeña y que tiene excelente rigidez y propiedades de barrera de combustible, incluso a altas temperaturas, y en particular a un conector rápido de tubería de combustible utilizado en aplicaciones tales como automóviles.

Las poliamidas para fines generales tipificadas por el nylon 6 y el nylon 66 tienen excelentes propiedades, tales como resistencia al calor, resistencia química, rigidez, deslizabilidad y moldeabilidad y también exhiben dureza muy alta en estado de absorción de agua. Por lo tanto, dichas poliamidas con fines generales se han utilizado convenientemente en aplicaciones de amplio rango tales como piezas de repuesto de automóviles, piezas eléctricas/electrónicas y piezas de deslizamiento.

En el campo de las piezas de repuesto de automóviles entre las aplicaciones de las poliamidas con fines generales, la necesidad de aumentar la resistencia al calor de los componentes de resina, tales como mangueras de transporte de productos químicos, utilizados dentro o fuera de un habitáculo de motor ha aumentado con el aumento de la temperatura en el habitáculo de motor debido al impulso de eficiencia mejorada de motores de automóviles. En particular, en Europa existe una tendencia al uso de combustible diesel para, por ejemplo, reducir el costo de combustible para así mejorar la eficiencia económica. Sin embargo, también aumentó la temperatura en un habitáculo de motor de combustible diesel. Por lo tanto, la necesidad de mejorar la resistencia al calor de los componentes de resina utilizados en automóviles ha ido en aumento.

Asimismo, los componentes de resina para automóviles deben tener resistencia a los productos químicos, tales como gasolina, combustible diesel, aceite de motor, una solución acuosa de cloruro de calcio y una solución acuosa de LLC (refrigerante), y otras mejoras son necesarias en propiedades químicas tales como rigidez, resistencia, dureza y resistencia a la deformación progresiva.

Más aun, en el campo de las piezas eléctricas/electrónicas, a medida que se expande la tecnología de montaje en superficie (SMT), se requiere que la resina utilizada en conectores o similares tenga resistencia al calor de soldadura por reflujo. En particular, la temperatura de soldadura por reflujo ha tendido a aumentar debido al rápido desarrollo de la soldadura libre de plomo en los últimos años. Por lo tanto, han sido necesarios componentes de resina para uso eléctrico/electrónico para una mayor resistencia al calor de soldadura por reflujo a más altas temperaturas que antes. Además, en términos de supresión de la formación de ampollas durante la soldadura por reflujo, dichos componentes de resina han sido muy necesario no solo para una buena resistencia al calor sino también para exhibir un nivel más bajo de absorbencia de agua.

Además de esto, en el campo de las piezas deslizables, el medio en el que se utilizan las piezas deslizables se está extendiendo a un medio de presión de alto contacto y atmósfera de alta temperatura, y por lo tanto, las piezas deslizables han sido necesarias para una mayor resistencia al desgaste, resistencia al calor, durabilidad y estabilidad dimensional. En particular, dichas piezas deslizables también son necesarias para contar con un nivel más bajo de absorbencia, con el fin de evitar que haya problemas provocados por una falla de acople de los engranajes debido a cambios de dimensión provocados por la absorción de agua.

Sin embargo, las poliamidas convencionales con fines generales tienen el problema de que las características de alto nivel mencionadas anteriormente necesarias para componentes de resina en los campos de piezas de repuesto de automóviles, piezas eléctricas/electrónicas y piezas deslizables recientes no se alcanzan del todo.

Por lo tanto, para cumplir con las características necesarias para los componentes de resina en estos campos, se han propuesto poliamidas con excelente resistencia al calor, baja absorbencia de agua, resistencia a la deformación progresiva y similares. Ejemplos de dichas poliamidas incluyen poliamidas en las que las unidades de ácido dicarboxílico son ácido tereftálico y las unidades de diamina son 1,9-nonanodiamina y/o 2-metil-1,8-octanodiamina (ver los Documentos de Patente 1 y 2). Además de esto, para mejorar aun más las propiedades físicas de las poliamidas descritas anteriormente, se han propuesto composiciones de resina de poliamida, compuesta cada una por un polímero diferente (ver los Documentos de Patente 3 a 6). Más aun, como una composición de resina de poliamida que tiene excelente resistencia al impacto, baja absorbencia de agua y propiedades de deformación

progresiva a alta temperatura y alta presión, se ha propuesto una composición de resina de poliamida que se prepara mediante la adición de una cantidad específica de polímero modificado por injerto a una poliamida semiaromática específica que tiene una concentración del grupo amino terminal en el rango de 10 a 150 mmol/kg (ver Documento de Patente 7). Asimismo, se ha propuesto una composición de resina de poliamida termoplástica que está compuesta por una matriz de resina de nylon y una resina de poliolefina dispersa en la misma (ver el Documento de Patente 8). En esta composición de resina, para dispersar finamente una fase dispersa y para obtener una morfología de fase dispersa específica para proporcionar dureza y resistencia al impacto con un buen equilibrio, el valor obtenido restando [la concentración del grupo carboxilo terminal] de la resina de nylon de [la concentración del grupo amino terminal] de la resina de nylon se ajusta a $0,5 \times 10^{-5}$ eq/g o más.

De hecho, se han utilizado tubos de goma en el campo de los materiales para tubería de combustible para automóviles. Sin embargo, los tubos de goma presentan los siguientes problemas. Los tubos son pesados dado que el espesor de la pared de los mismos debe ser grande para lograr una resistencia predeterminada. Las características de barrera del tubo de goma a la gasolina o similares que se usan como combustible no son suficientes. Cuando el tubo de goma se conecta a un tubo de metal utilizado en combinación con el mismo, las posibilidades de manipulación son malas.

Por lo tanto, en los últimos años se ha utilizado un tubo de resina en lugar de un tubo de goma. Dicho tubo de resina está compuesto por una resina, tal como la resina de nylon 11 o resina de nylon 12, que es de peso relativamente liviano y tiene excelentes propiedades mecánicas y resistencia química y también tiene excelentes características de barrera de combustible para la gasolina y similares. Sin embargo, las propiedades de prevención de permeación de hidrocarburos de dicho tubo de resina siguen siendo insuficientes. Por lo tanto, se ha desarrollado un tubo multicapa que se forma recubriendo la pared interna de dicho tubo de resina con una capa de barrera de combustible favorable compuesta por una resina de flúor o similar (ver el Documento de Patente 9).

Además del desarrollo de dicho tubo multicapa, se ha desarrollado una junta de tubería de combustible que se denomina conector rápido que puede conectar rápida y fácilmente un tubo de resina a un tubo de metal (ver el Documento de Patente 10). Esta junta de tubería comprende: una estructura principal de junta tipo macho que se fabrica de una resina dura y en la que se inserta un tubo de metal; y un protector de manguera tipo hembra que se fabrica de un elastómero y en el que se inserta un tubo de resina. Además de esto, se proporciona en la estructura principal de junta una porción de unión roscada tubular que se presiona en el tubo de resina insertado en el protector de manguera.

Como tendencia global, es necesario que todas las piezas de tuberías de combustible, incluidos un tubo de combustible y una porción de junta, tengan propiedades de prevención de permeación de combustible altas para reducir en gran medida la cantidad de combustible a base de hidrocarburos cargado en un automóvil que se evapotranspira sin utilizarse primero para la combustión. La demanda de propiedades de prevención de permeación de combustible de un tubo de combustible que constituye una pieza de tubería de combustible puede satisfacerse utilizando un tubo de resina, tal como el tubo multicapa mencionado anteriormente, que tiene propiedades de barrera de combustible. Para las propiedades de prevención de permeación de una junta de combustible, tal como un conector rápido que sirve como porción de conexión, se ha propuesto una técnica en la que el sellado entre la junta de tubería y un tubo de resina es mejorado, por ejemplo, mediante un junta tórica o mediante soldadura rotativa de la junta de tubería al tubo de resina (ver los Documentos de Patente 11 y 12). Sin embargo, aunque la resina de nylon 12 y la resina de nylon 66 se utilizan ampliamente como la resina que constituye una junta de tubería tal como un conector rápido, las propiedades de prevención de permeación de combustible de dichas resinas no son suficientes. Por lo tanto, cuando son necesarias propiedades de prevención de permeación de combustible más altas, debe aumentarse el espesor de pared de una junta de tubería o debe reducirse el número de juntas de tubería que han de disponerse en un sistema de tubería de combustible. Por consiguiente, es concebible que pueda reducirse la flexibilidad del diseño de un sistema de tubería de combustible.

En vista de lo anterior, se ha intentado desarrollar un material de resina en sí mismo que constituya una junta de tubería, tal como un conector rápido, y se ha propuesto una junta de tubería en la que una poliamida que tiene excelente resistencia a la permeación se utiliza como componente principal (ver el Documento de Patente 13). Esta poliamida es una poliamida (nylon 9T) que comprende: un componente de ácido dicarboxílico en el que 60 a 100%mol de unidades de ácido carboxílico son unidades de ácido tereftálico; y un componente de diamina en el que 60 a 100%mol de unidades de diamina se seleccionan de unidades de 1,9-nonanodiamina y unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina.

[Documento de Patente 1] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. Hei 7-228769.

[Documento de Patente 2] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. Hei 7-228772.

55 [Documento de Patente 3] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. Hei 7-228774.

[Documento de Patente 4] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. Hei 7-228771.

[Documento de Patente 5] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. Hei 9-12874.

[Documento de Patente 6] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2000-186203.

[Documento de Patente 7] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2002-179910.

[Documento de Patente 8] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. Hei 11-140237.

[Documento de Patente 9] Traducción al japonés de la Solicitud Internacional PCT No. Hei 7-507739.

5 [Documento de Patente 10] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. Hei 11-294676.

[Documento de Patente 11] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2000-310381.

[Documento de Patente 12] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2001-263570.

[Documento de Patente 13] Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2004-150500.

10 Sin embargo, cuando la composición de resina de poliamida mejorada descrita anteriormente se somete a tratamiento con calor, tal como moldeo por fusión, surge un problema, ya que las propiedades físicas, tal como la viscosidad intrínseca, cambian antes y después del tratamiento. Dichos cambios en las propiedades físicas provocan cambios en las propiedades mecánicas de los artículos moldeados obtenidos y, por lo tanto, provocan una irregularidad de la calidad de los mismos. Por lo tanto, ha habido una fuerte demanda de una resina que tenga excelentes propiedades químicas, tales como resistencia al agua caliente y resistencia química, y que tenga también
15 excelentes propiedades mecánicas, tales como resistencia al impacto, mientras que la estabilidad (estabilidad de residencia) durante el tratamiento con calor se mantiene en un nivel alto. Además de esto, ha habido una gran demanda de una composición que comprenda dicha resina.

De manera similar, cuando se utiliza la composición de resina de poliamida mejorada mencionada anteriormente como manguera de transporte de productos químicos para automóviles, no es suficiente con la composición de
20 resina tenga solo resistencia química a los productos químicos transportados y propiedades de elongación alta adecuadas para moldeo por extrusión. Además de esto, la resistencia al calor, resistencia al impacto, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y resistencia a la deformación progresiva también deben mejorarse simultáneamente. Sin embargo, existe un problema, ya que estas propiedades no pueden lograrse al mismo tiempo.

Entre las juntas de tubería, la junta de tubería divulgada en el Documento de Patente 13 exhibe una resistencia a la permeación de combustible relativamente buena a temperatura ambiente, pero aún puede haber mejoras en la
25 resistencia al impacto. Asimismo, una chispa causada por electricidad estática puede provocar un problema en un pasaje en el que el combustible actúa como fluido. Por lo tanto, la resina debe someterse a un tratamiento para impartir conductividad mediante, por ejemplo, adición de una carga conductora. Sin embargo, cuando se agrega una carga conductora a la composición de resina de poliamida divulgada en el Documento de Patente 13, surge un
30 problema, ya que se reducen las propiedades físicas, tal como resistencia al impacto.

La presente invención satisface estas demandas y es un primer objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliamida semiaromática novedosa capaz de proporcionar una composición de resina de poliamida que tiene excelente resistencia al calor, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional, resistencia a la deformación progresiva y alta estabilidad de residencia y excelente resistencia mecánica. Asimismo, el primer objeto de la
35 presente invención consiste en proporcionar una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática detallada anteriormente. En particular, el primer objeto de la presente invención consiste en proporcionar una resina de poliamida semiaromática que tiene un alto nivel de estabilidad de residencia, resistencia al agua caliente y resistencia química y que también tiene excelentes propiedades adhesivas y compatibilidad con otras resinas. Más aun, el primer objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición de
40 resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática descrita anteriormente y que tiene alta resistencia al impacto y al mismo tiempo un alto nivel de estabilidad de residencia y resistencia al agua caliente y tiene una resistencia química aún mejor en comparación con composiciones de resina de poliamida convencionales.

Más aun, es un segundo objeto de la presente invención proporcionar una manguera de transporte de productos químicos que incluye al menos una capa compuesta por una composición de resina de poliamida que tenga
45 excelente resistencia al calor, resistencia al impacto, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional, resistencia a la deformación progresiva y que tenga alta resistencia química y alta elongación. En particular, el segundo objeto de la presente invención consiste en proporcionar una manguera de transporte de productos químicos que tenga alto nivel de elongación por tracción y resistencia al impacto a baja temperatura y que sea capaz de mantener la alta elongación por tracción y la resistencia al impacto a baja temperatura incluso cuando la manguera de transporte de
50 productos químicos se expone a los productos químicos que se transportan, tales como una solución acuosa de LLC.

Más aun, es un tercer objeto de la presente invención proporcionar una junta de tubería que sea capaz de proporcionar una reducción considerable de la cantidad de permeación de combustible a través de la pared, que
55 tenga excelentes propiedades de dureza y barrera de combustible, incluso a altas temperaturas, y que tenga resistencia al impacto altamente mejorada, y en la que la reducción de las propiedades físicas sea suprimida aun

cuando se agregue una carga conductora. En particular, el tercer objeto de la presente invención es proporcionar un conector rápido de tubería de combustible a emplear en automóviles y una pieza de tubería de combustible que emplee el conector rápido de tubería de combustible.

5 Los inventores de la presente invención han encontrado que el objeto descrito anteriormente puede lograrse mediante bloqueo de una relación predeterminada o más alta de los grupos terminales de las cadenas moleculares de una resina de poliamida semiaromática que comprende unidades específicas de ácido dicarboxílico aromático y unidades de diamina alifática, fijando la cantidad de grupos amino terminales restantes dentro de un rango específico y fijando además el valor obtenido dividiendo la cantidad de los grupos amino terminales entre la cantidad de grupos carboxilo terminales en un valor predeterminado o más alto.

10 Además, los inventores de la presente invención han encontrado que el segundo objeto detallado anteriormente puede alcanzarse formando una manguera de transporte de productos químicos mediante el uso de una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática detallada anteriormente y una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo en una relación predeterminada.

15 Más aun, los inventores de la presente invención han encontrado que, cuando se forma una junta de tubería a partir de una composición de resina de poliamida que comprende cantidades específicas de la resina de poliamida semiaromática detallada anteriormente, fibra de refuerzo de resina y una resina a base de poliolefina modificada específica, la resistencia al impacto de la junta de tubería puede mejorarse considerablemente manteniendo al mismo tiempo las propiedades de prevención de alta permeación de combustible. De esa forma, puede alcanzarse
20 el tercer objeto de la presente invención mencionado anteriormente.

Los inventores de la presente invención han desarrollado la presente invención en base a los hallazgos anteriores.

Por lo tanto, con el fin de alcanzar el primer objeto detallado anteriormente, la presente invención proporciona una resina de poliamida semiaromática que comprende: unidades de ácido dicarboxílico en las que 50 a 100%mol de las unidades de ácido dicarboxílico son unidades de ácido dicarboxílico aromático; y unidades de diamina en las que 60
25 a 100%mol de las unidades de diamina son unidades de diamina alifática que tienen de 9 a 13 átomos de carbono, en donde al menos 10% de los grupos terminales de las cadenas moleculares de la resina de poliamida semiaromática están bloqueados con un agente de bloqueo terminal, en donde la cantidad de grupos amino terminales de las cadenas moleculares es 60 $\mu\text{eq/g}$ o más y 120 $\mu\text{eq/g}$ o menos, y en donde se cumple la siguiente desigualdad (1):

$$30 \quad [\text{NH}_2] / [\text{COOH}] \geq 6 \quad (1)$$

donde $[\text{NH}_2]$ ($\mu\text{eq/g}$) representa la cantidad de los grupos amino terminales determinada por titulación de una solución de muestra de 1 g de una resina de poliamida semiaromática disuelta en 35 ml de fenol, a la que se agregaron 2 ml de metanol, usando ácido clorhídrico 0,01 N con azul de timol como indicador, y $[\text{COOH}]$ ($\mu\text{eq/g}$)
35 representa la cantidad de grupos carboxilo terminales determinada mediante titulación potenciométrica de 1 g de una resina de poliamida semiaromática disuelta en 35 ml de o-cresol con calentamiento, solución a la que se agregaron 20 ml de alcohol bencílico y 250 μl de formaldehído después de enfriar, usando una solución metanólica 0,1 N de KOH,

en donde la relación de los grupos terminales de cadenas moleculares de la resina de poliamida semiaromática que están bloqueadas con un agente bloqueador terminal se determina de acuerdo con la siguiente fórmula (2):

$$40 \quad \frac{[A - B]}{A} \times 100\% \quad (2),$$

en donde A representa el número total de grupos terminales de las cadenas moleculares y B representa el número total de los grupos carboxilo terminales y los grupos amino terminales,

en donde el número de cada uno de los grupos carboxilo terminales, los grupos amino terminales y los grupos terminales bloqueados para determinar la relación de bloqueo terminal con la fórmula (2) anterior es determinado
45 mediante análisis de $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz en ácido trifluoroacético deuterado a 50°C sobre la base de los valores integrados de las señales características que corresponden a los grupos terminales respectivos.

Asimismo, en relación con la consecución del primer objeto, la presente invención proporciona una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática detallada anteriormente de la presente invención y una resina adicional que no es esta resina de poliamida semiaromática y proporciona un artículo
50 moldeado que comprende esta composición de resina de poliamida.

Más aun, con el fin de alcanzar el segundo objeto detallado anteriormente, la presente invención proporciona una manguera de transporte de productos químicos que comprende al menos una capa compuesta por una composición de resina de poliamida que comprende 10 a 99 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática descrita anteriormente de la presente invención y 90 a 1 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática descrita

anteriormente de la presente invención y 90 a 1 partes en masa de una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo.

Además de esto, con el fin de alcanzar el tercer objeto detallado anteriormente, la presente invención proporciona una junta de tubería que comprende una composición de resina de poliamida que comprende 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención descrita anteriormente, 10 a 200 partes en masa de fibra de refuerzo de resina y 5 a 50 partes en masa de una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo. Una realización específica preferida de la junta de tubería de la presente invención es un conector rápido de tubería de combustible. Asimismo, ejemplos de aplicaciones preferidas de la junta de tubería incluyen una pieza de tubería de combustible en la que la junta de tubería se une a una manguera de resina por medio de al menos un método de soldadura seleccionado del grupo que consiste en: un método de soldadura rotativa, un método de soldadura por vibración, un método de soldadura por láser y un método de soldadura ultrasónica.

La resina de poliamida semiaromática de la presente invención comprende unidades de ácido dicarboxílico aromático y unidades de diamina alifática específicas. En esta resina de poliamida, una relación predeterminada o más alta de los grupos terminales de las cadenas moleculares de los mismos está bloqueada y la cantidad de los grupos amino terminales restantes se fija dentro de un rango específico. Además de esto, el valor obtenido dividiendo la cantidad de los grupos amino terminales entre la cantidad de grupos carboxilo terminales es igual o mayor que un valor predeterminado. Por lo tanto, la resina de poliamida semiaromática exhibe alta estabilidad de residencia, resistencia al agua caliente y resistencia química y también exhibe muy buenas propiedades adhesivas y compatibles con otros materiales de resina que forman aleaciones poliméricas. Por lo tanto, una composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida semiaromática exhibe una buena estabilidad de residencia y resistencia al agua caliente y puede utilizarse para proporcionar un artículo moldeado que es excelente en resistencia al calor, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y resistencia mecánica, tal como resistencia a la deformación progresiva, exhibiendo al mismo tiempo una alta resistencia al impacto. Más aun, este artículo moldeado es más excelente en resistencia química. Por lo tanto, la composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática de la presente invención es adecuada como material de moldeo para, por ejemplo, recursos industriales, materiales industriales y productos domésticos.

Más aun, la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención exhibe excelente resistencia química y buena elongación, y también tiene excelente resistencia al calor, resistencia al impacto, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y resistencia a la deformación progresiva.

Asimismo, la junta de tubería de la presente invención tiene resistencia al impacto altamente mejorada, manteniendo al mismo tiempo propiedades de prevención de permeación de combustible altas, y exhibe excelentes propiedades de dureza y barrera de combustible, incluso a altas temperaturas. Además de esto, incluso cuando se agrega una carga conductora, la junta de tubería exhibe un nivel satisfactorio de resistencia al impacto. Por lo tanto, puede constituirse un sistema de tubería que tiene altas propiedades de sellado mediante soldadura y unión de la junta de tubería a una manguera de resina. En particular, la junta de tubería puede utilizarse preferiblemente como conector rápido de tubería utilizado como una pieza de repuesto de automóvil.

La Fig. 1 es una vista transversal de un conector rápido de tubería de combustible representativo.

- 1 conector rápido de tubería de combustible
- 2 tubo de acero
- 3 manguera de resina
- 4 porción en forma de reborde
- 5 tope
- 6 junta tórica
- 7 unión roscada
- 8 porción dentada
- 9 junta tórica

Una resina de poliamida semiaromática de la presente invención comprende unidades de ácido dicarboxílico y unidades de diamina, y 50 a 100%mol, preferiblemente 60 a 100%mol, más preferiblemente 70 a 100%mol, aun más preferiblemente 80 a 100%mol de las unidades de ácido dicarboxílico son unidades de ácido dicarboxílico aromático. Esto se debe a que, cuando el contenido de las unidades de ácido dicarboxílico en las unidades de ácido dicarboxílico es menor que 50%mol, la resistencia al calor y la resistencia química de la resina de poliamida semiaromática obtenida y los artículos moldeados, tales como mangueras de transporte de productos químicos y juntas de tubería, formados a partir de la resina de poliamida como materia prima se ven alteradas. Asimismo, 60 a

100%mol, preferiblemente 70 a 100%mol y más preferiblemente 80 a 100%mol de las unidades de diamina son unidades de diamina alifáticas que tienen de 9 a 13 átomos de carbono. Esto se debe a que, cuando el contenido de las unidades de diamina alifática en las unidades de diamina es menor que 60%mol, la reducción de la cristalinidad de la resina de poliamida semiaromática obtenida se vuelve grande. Por lo tanto, las propiedades físicas, tales como resistencia al calor, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y resistencia a la deformación progresiva, de la resina de poliamida semiaromática y de artículos moldeados, tal como mangueras de transporte de productos químicos y juntas de tubería, formadas a partir de la resina de poliamida como materia prima se ven afectadas.

La razón por la que el número de átomos de carbono en las unidades de diamina alifáticas es 9 a 13 es la siguiente. Cuando el número de átomos de carbono es 8 o menos, la absorbencia de agua de la resina de poliamida semiaromática obtenida y de los artículos moldeados, tales como mangueras de transporte de productos químicos y juntas de tubería, formados a partir de la resina de poliamida como materia prima aumenta. Cuando el número de átomos de carbono es 14 o menos, la absorbencia de agua de la resina de poliamida semiaromática obtenida y de los artículos moldeados, tales como mangueras de transporte de productos químicos y juntas de tubería, formados a partir de la resina de poliamida como materia prima se ve afectada.

Ejemplos específicos de las unidades de ácido dicarboxílico aromático anteriores incluyen unidades estructurales derivadas de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido difénico, ácido 4,4'-oxidibenzoico, ácido difenilmetano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-4,4'-dicarboxílico y ácido 4,4'-bifenildicarboxílico. Las unidades de ácido dicarboxílico aromático pueden incluir una o más de estas unidades estructurales. De éstas, en términos de eficiencia económica y las propiedades de la resina de poliamida semiaromática obtenida y de los artículos moldeados, tales como mangueras de transporte de productos químicos y juntas de tubería, formados a partir de la resina de poliamida como materia prima, se prefieren las unidades estructurales derivadas de ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, y son más preferibles las unidades estructurales derivadas de ácido tereftálico y/o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. Son las más preferibles las unidades estructurales derivadas de ácido tereftálico.

La resina de poliamida semiaromática de la presente invención puede comprender unidades de ácido dicarboxílico adicionales que no sean las unidades de ácido dicarboxílico aromáticas anteriores según sea necesario. Ejemplos de las unidades de ácido dicarboxílico adicionales incluyen unidades estructurales de uno o más de: ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido trimetiladípico, ácido pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido 2,2-dietilsuccínico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido undecanoico y ácido dodecanodioico; y ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. El contenido de las unidades de ácido dicarboxílico debe ser 50%mol o menos con respecto a la cantidad total de las unidades de ácido dicarboxílico. El contenido de las unidades de ácido dicarboxílico adicionales es preferiblemente 40%mol o menos, más preferiblemente 30%mol o menos y aun más preferiblemente 20%mol o menos. Más aun, la resina de poliamida semiaromática puede comprender unidades estructurales derivadas de compuestos polifuncionales tales como ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido piromelítico, siempre y cuando la resina de poliamida semiaromática sea moldeable por fusión.

Ejemplos específicos de las unidades de diamina alifática que tienen de 9 a 13 átomos de carbono incluyen unidades estructurales derivadas de 1,9-nonanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 5-metil-1,9-nonanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina. Las unidades de diamina alifática pueden incluir una o más de estas unidades estructurales. De éstas, las unidades estructurales derivadas de 1,9-nonanodiamina y/o 2-metil-1,8-octanodiamina son particularmente preferibles.

Cuando tanto unidades de 1,9-nonanodiamina como unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina están comprendidas como las unidades de diamina alifática que tienen de 9 a 13 átomos de carbono, no se impone una limitación particular sobre la relación molar entre ellas. Sin embargo, cuando la cantidad de las unidades de 1,9-nonanodiamina es demasiado baja, la moldeabilidad puede deteriorarse. Además de esto, cuando la resina de poliamida semiaromática obtenida se utiliza como un material para formar una junta de tubería, las propiedades de barrera de combustible pueden deteriorarse. Cuando la cantidad de las unidades de 1,9-nonanodiamina es demasiado grande, aumenta la tasa de cristalización y, por lo tanto, la moldeabilidad durante el moldeo de una manguera de transporte de productos químicos, una tubería o similar tiende a deteriorarse. Por lo tanto, la relación entre la cantidad de las unidades de 1,9-nonanodiamina (el número de moles) y la cantidad de unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina (el número de moles) es preferiblemente de 40/60 a 99/1, más preferiblemente de 45/55 a 95/5 y aun más preferiblemente de 50/50 a 85/15.

La resina de poliamida semiaromática de la presente invención puede comprender unidades de diamina adicionales diferentes a las unidades de diamina alifáticas que tienen de 9 a 13 átomos de carbono según sea necesario. Ejemplos de las unidades de diamina adicionales incluyen unidades estructurales derivadas de uno o más de: diaminas alifáticas de cadena recta tales como 1,4-tetrametilenodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina y 1,8-octanodiamina; diaminas alifáticas ramificadas tales como 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-metil-1,5-pentanodiamina y 2,4-dimetilhexanodiamina; diaminas alicíclicas tales como ciclohexildiamina,

metilciclohexildiamina, bis(p-ciclohexil)metanodiamina, bis(aminometil)norbornano, bis(aminometil)tricolodcano y bis(aminometil)ciclohexano; y diaminas aromáticas tales como p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, xililendiamina, 4,4'-diaminodifenilsulfona y 4,4'-diaminodifeniléter. El contenido de las unidades de diamina adicionales debe ser 40%mol o menos con respecto a la cantidad total de las unidades de diamina. El contenido es preferiblemente 30%mol o menos y más preferiblemente 20%mol o menos.

Más aun, la resina de poliamida semiaromática de la presente invención puede incluir unidades estructurales adicionales que no sean las unidades de ácido dicarboxílico y las unidades de diamina dentro del rango que no altera los efectos de la presente invención. Ejemplos de dichas unidades estructurales incluyen unidades de ácido aminocarboxílico derivadas de: lactamas tales como lauro lactama; ácidos aminocarboxílicos tales como ácido 9-aminocaproico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico; y similares. En la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, el contenido de las unidades estructurales adicionales que no sean las unidades de ácido dicarboxílico y las unidades de diamina es preferiblemente 30% en masa o menos, más preferiblemente 10% en masa o menos y aun más preferiblemente 5% en masa o menos.

En la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, al menos 10%, preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 40% y aun más preferiblemente al menos 70% de los grupos terminales de las cadenas moleculares de la resina de poliamida están bloqueados con un agente de bloqueo terminal. Mediante el bloqueo de los grupos terminales, puede obtenerse una resina de poliamida semiaromática con propiedades excelentes tales como estabilidad de residencia y resistencia al agua caliente, y las propiedades tales como estabilidad a la fusión y resistencia al agua caliente son mejoradas adicionalmente en artículos moldeados, tales como mangueras de transporte de productos químicos y juntas de tubería, formadas a partir de dicha resina de poliamida semiaromática como materia prima. Aquí, los grupos terminales de las cadenas moleculares son los grupos amino o los grupos carboxilo en las terminales de la resina de poliamida semiaromática. El agente de bloqueo terminal es un compuesto monofuncional que tiene reactividad con los grupos amino terminales o los grupos carboxilo terminales. Ejemplos específicos del agente de bloqueo terminal para los grupos amino terminales incluyen compuestos de ácido monocarboxílico. Ejemplos específicos del agente de bloqueo terminal para los grupos carboxilo terminales incluyen compuestos de monoamina.

En un método para incorporar un agente de bloqueo terminal en la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, el agente de bloqueo terminal se hace reaccionar con unidades de ácido dicarboxílico y las unidades de diamina cuando la resina de poliamida semiaromática se fabrica a partir de las unidades de ácido dicarboxílico y las unidades de diamina. Asimismo, la cantidad del agente de bloqueo terminal utilizada durante la fabricación depende del grado de polimerización deseado de la resina de poliamida semiaromática utilizada, la reactividad y el punto de ebullición del agente de bloqueo terminal, un aparato de reacción, condiciones de reacción. Normalmente, la cantidad de agente de bloqueo terminal se encuentra dentro del rango de preferiblemente 0,1 a 15%mol y más preferiblemente 0,3 a 15%mol con respecto al número molar total del componente de ácido dicarboxílico y el componente de diamina que sirven como materia prima para la resina de poliamida semiaromática.

La relación de bloqueo terminal de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención se determina mediante medición de los números de los grupos carboxilo terminales y los grupos amino terminales, respectivamente, presente en la resina de poliamida semiaromática y el número de terminales bloqueadas por el agente de bloqueo terminal. Específicamente, la relación de bloqueo terminal es determinada a partir de la siguiente ecuación (2). En la ecuación (2), "A" representa el número total de grupos terminales de las cadenas moleculares (normalmente, esto es igual a dos veces el número de moléculas de resina de poliamida semiaromática) y "B" representa el número total de los grupos carboxilo terminales y los grupos amino terminales.

$$\text{Relación de bloqueo terminal (\%)} = [(A - B) / A] \times 100 \quad (2)$$

En términos de precisión y simplicidad, los números de los grupos terminales respectivos se determinan mediante $^1\text{H-NMR}$ sobre la base de los valores integrados de las señales características que corresponden a los grupos terminales respectivos. Cuando la señal característica de las terminales bloqueadas por el agente de bloqueo terminal no puede identificarse, se mide la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la resina de poliamida semiaromática, y el número total de los grupos terminales de las cadenas moleculares es computado mediante el uso de la relación de las siguientes ecuaciones (3) y (4). En las ecuaciones (3) y (4), "Mn" representa el peso molecular promedio en número de la resina de poliamida semiaromática.

$$Mn = 21900 [\eta] - 7900 \quad (3)$$

Número total de grupos terminales de cadenas moleculares

$$(eq/g) = 2 / Mn \quad (4)$$

Además de esto, el número (eq/g) de los grupos carboxilo terminales en la resina de poliamida semiaromática se determina mediante titulación [una solución de alcohol bencílico de la resina de poliamida semiaromática es titulada con hidróxido de potasio 0,1N], y el número (eq/g) de los grupos amino terminales es determinado por titulación [una

solución de fenol de la resina de poliamida semiaromática es titulada con ácido clorhídrico 0,01N]. Entonces, la relación de bloqueo terminal puede determinarse a partir de la ecuación (2) anterior.

5 No se impone una limitación particular sobre el compuesto de ácido monocarboxílico que puede utilizarse como el agente de bloqueo terminal siempre que tenga reactividad con los grupos amino terminales. Ejemplos de compuesto de ácido monocarboxílico incluyen: ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido pivalico y ácido isobutírico; ácidos monocarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanocarboxílico; ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido toluico, ácido α -naftalenocarboxílico, ácido beta-naftalenocarboxílico, ácido metilnaftalenocarboxílico y ácido fenilacético; y mezclas de cualquiera de estos ácidos. De éstos, el ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido benzoico son preferibles en términos de reactividad, estabilidad de los terminales bloqueados, costo y similares.

15 No se impone una limitación particular sobre el compuesto de monoamina que puede utilizarse como el agente de bloqueo terminal siempre que tenga reactividad con los grupos carboxilo terminales. Ejemplos del compuesto de monoamina incluyen: monoaminas alifáticas tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina y dibutilamina; monoaminas alicíclicas tales como ciclohexilamina y dicitlohexilamina; monoaminas aromáticas tales como anilina, toluidina, difenilamina y naftilamina; y mezclas de cualquiera de éstas. De éstas, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, ciclohexilamina y anilina son preferibles en términos de reactividad, punto de ebullición, estabilidad de los terminales bloqueados, costo y similares.

25 En la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, la cantidad de los grupos amino terminales es 60 $\mu\text{eq/g}$ o más y 120 $\mu\text{eq/g}$ o menos, preferiblemente 70 $\mu\text{eq/g}$ o más y 110 $\mu\text{eq/g}$ o menos, y más preferiblemente 80 $\mu\text{eq/g}$ o más y 100 $\mu\text{eq/g}$ o menos. Esto se debe a que, cuando la cantidad de los grupos amino terminales es menor que 60 $\mu\text{eq/g}$, las propiedades adhesivas a otros materiales no son suficientes durante el moldeo multicolor tal como moldeo de una manguera de transporte de productos químicos tal como una manguera de múltiples capas. Asimismo, la compatibilidad en la aleación polimérica no es suficiente y, por lo tanto, cuando una junta de tubería se forma mediante el uso de dicha aleación polimérica, las propiedades mecánicas pueden no alcanzar un nivel deseado. Además de esto, cuando la cantidad de los grupos amino terminales supera los 120 $\mu\text{eq/g}$, no puede alcanzarse un grado de polimerización deseado y la estabilidad de residencia no es suficiente.

30 En la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, la relación $([\text{NH}_2]/[\text{COOH}])$ entre la cantidad de los grupos amino terminales $[\text{NH}_2]$ ($\mu\text{eq/g}$) y la cantidad de los grupos carboxilo terminales $[\text{COOH}]$ ($\mu\text{eq/g}$) debe ser 6 o más, y la relación es preferiblemente 7 o más y 100 o menos, más preferiblemente 8 o más y 50 o menos y aun más preferiblemente 10 o más y 50 o menos. Esto se debe a que, cuando la relación $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$ es menor que 6, no solo la estabilidad de residencia no es suficiente, sino que también ocurre un aumento en el grado de polimerización durante una etapa de fusión de moldeo o composición para provocar dificultad para obtener una resina de poliamida semiaromática que tiene un grado de polimerización deseado. Además de esto, esto se debe a que la cantidad de los grupos carboxilo terminales aumenta con respecto a la cantidad de los grupos amino terminales y es probable que el aumento provoque deterioro debido al calor o la luz.

40 En la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, la cantidad de los grupos amino terminales y la relación entre la cantidad de los grupos amino terminales y la cantidad de los grupos carboxilo terminales $([\text{NH}_2]/[\text{COOH}])$ puede ajustarse mediante el ajuste de las cantidades de componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico que se alimentan durante la polimerización y mediante ajuste del grado de polimerización. En general, cuando las cantidades del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico que se alimentan durante la polimerización se ajustan para cumplir con la siguiente ecuación (5), la cantidad de los grupos amino terminales puede ajustarse a 60 $\mu\text{eq/g}$ o más y 120 $\mu\text{eq/g}$ o menos. Además de esto, la relación entre la cantidad de los grupos amino terminales y la cantidad de los grupos carboxilo terminales puede ajustarse a 6 o más. Más aun, cuando el avance de la polimerización es insuficiente, no solo la relación entre la cantidad de los grupos amino terminales y la cantidad de los grupos carboxilo terminales tiende a ser menor que 6, sino también que el grado de polimerización tiende a no alcanzarse.

50 La resina de poliamida semiaromática de la presente invención puede fabricarse, por ejemplo, de la siguiente forma. Primero, un catalizador, el agente de bloqueo terminal, el componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico se mezclan para formar una sal de nylon. En este momento, es preferible ajustar el número molar total (X) de los grupos carboxilo y el número molar total (Y) de los grupos amino contenidos en las materias primas de reacción para cumplir con la siguiente desigualdad (5). De esta manera, una resina de poliamida semiaromática que tiene una gran cantidad de los grupos amino terminales y una pequeña cantidad de los grupos carboxilo terminales, es decir, que tiene una relación $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$ de 6 o más, puede fabricarse fácilmente.

$$1,0 \leq [(Y - X) / Y] \times 100 \leq 6,0 \quad (5)$$

A continuación, la sal de nylon generada se calienta hasta 200 a 250°C para formar un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,10 a 0,60 dl/g a 30°C en ácido sulfúrico concentrado. Asimismo, el prepolímero es

polimerizado hasta un grado más alto, por lo que puede obtenerse la resina de poliamida semiaromática de la presente invención.

La razón del ajuste de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ del prepolímero dentro del rango de 0,10 a 0,60 dl/g es la siguiente. En este rango, el grado de alteración del equilibrio molar entre los grupos carboxilo y los grupos amino y una reducción de la tasa de polimerización son pequeños en la etapa que consiste en aumentar el grado de polimerización. Además de esto, puede obtenerse una resina de poliamida semiaromática que tiene una distribución de peso molecular más estrecha y que es excelente en varias propiedades y moldeabilidad. Mientras tanto, cuando se emplea un método de polimerización de fase sólida en la etapa que consiste en aumentar el grado de polimerización, es preferible realizar la polimerización a presión reducida o bajo una corriente de un gas inerte. Además de esto, cuando la temperatura de polimerización está dentro del rango de 200 a 280°C, la tasa de polimerización y la productividad son altas, y de esta forma la coloración y gelación pueden suprimirse con efectividad. Cuando se emplea un extrusor de fusión en la etapa en la que se aumenta el grado de polimerización, es preferible que la temperatura de polimerización sea 370°C o menos. Cuando la polimerización se lleva a cabo en las condiciones precedentes, la descomposición de la poliamida casi nunca ocurre, y de esta forma se obtiene una resina de poliamida semiaromática con menos degradación.

En la fabricación de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, puede utilizarse como catalizador un compuesto a base de fósforo, tal como ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso o una sal o éster del mismo. Ejemplos de la sal y el éster anteriores incluyen: sales de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso con metales tales como potasio, sodio, magnesio, vanadio, calcio, zinc, cobalto, manganeso, estaño, tungsteno, germanio, titanio y antimonio; sales de amonio de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso; y ésteres de etilo, ésteres de isopropilo, ésteres de butilo, ésteres de hexilo, ésteres de isodecilo, ésteres de octadecilo, ésteres de decilo, ésteres de estearilo y ésteres de fenilo de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso. De éstos, son preferibles el hipofosfito de sodio y ácido fosforoso en términos del grado de aceleración de la tasa de reacción de policondensación, el grado de supresión de la reacción secundaria y la eficiencia económica. La cantidad de compuesto a base de fósforo utilizado dentro del rango es preferiblemente 0,01 a 5% en masa, más preferiblemente 0,05 a 2% en masa y aun más preferiblemente 0,07 a 1% en masa con respecto a la masa total del componente de ácido dicarboxílico y el componente de diamina.

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención está normalmente dentro del rango de 0,4 a 3,0 dl/g según se mide en ácido sulfúrico concentrado a 30°C; y el rango anterior depende de las aplicaciones. En términos de propiedades adhesivas a otros materiales, la compatibilidad en una aleación polimérica y el equilibrio entre fluidez de fusión y moldeabilidad, la viscosidad intrínseca se encuentra dentro del rango de preferiblemente 0,5 a 2,0 dl/g, y más preferiblemente 0,6 a 1,8 dl/g.

En términos de aumentar el grado de cristalización para mejorar las propiedades mecánicas, el punto de fusión de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención es preferiblemente 250°C o más, y más preferiblemente dentro del rango de 270 a 330°C.

Dado que la resina de poliamida semiaromática de la presente invención es excelente en propiedades adhesivas y compatibilidad con otros materiales, esta resina de poliamida, junto con un material adicional, puede formar una composición de resina de poliamida que puede utilizarse de manera adecuada para moldeo multicolor y como aleación polimérica. Ejemplos del material adicional que puede utilizarse para moldeo multicolor y en una aleación polimérica incluyen resinas adicionales que no sean la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, papel, madera, metales, telas no tejidas y fibras. Pueden utilizarse para moldeo multicolor dos o más de los materiales anteriores y en una aleación polimérica sin ningún problema. La resina de poliamida semiaromática de la presente invención puede utilizarse preferiblemente en artículos moldeados multicolor que tienen porciones compuestas por la resina de poliamida semiaromática de la presente invención y porciones compuestas por una resina adicional que no sea la resina de poliamida semiaromática de la presente invención.

Además de esto, la resina de poliamida semiaromática puede utilizarse preferiblemente en una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática de la presente invención y una resina adicional que no sea la resina de poliamida semiaromática de la presente invención.

Ejemplos de la resina adicional que pueden utilizarse como material adicional anterior utilizable para moldeo multicolor y en una aleación polimérica incluyen: resinas a base de poliolefina tales como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-vinilacetato, copolímeros de etileno-vinilacetato saponificados, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-metilacrilato, copolímeros de etileno-metilmetilacrilato, copolímeros de etileno-etilacrilato, polibutadieno, copolímeros de etileno-propileno-dieno y poliestireno; resinas a base de poliéster tales como tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, naftalato de polibutileno, isoftalato de polietileno, poliarilato y poliéster de cristal líquido; resinas de poliéter tales como óxido de poliactal y polifenileno; resinas de polisulfona tales como polisulfona y polietersulfona; resinas a base de politioéter tales como sulfuro de polifenileno y sulfona de politioéter; resinas a base de policetona tal como poliéter éter cetona y polialil éter cetona; resinas a base de polinitrilo tal como poliácilonitrilo, polimetacilonitrilo, copolímeros de acilonitrilo-estireno, copolímeros de

5 acrilonitrilo-butadieno-estireno y copolímeros de metacrilonitrilo-butadieno-estireno; resinas a base de polimetacrilato tales como poli(metil metacrilato) y poli(etil metacrilato); resinas a base de éster de polivinilo como polivinilacetato; resinas a base de cloruro de polivinilo tales como cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno-metil acrilato; resinas a base de celulosa
 10 tales como acetato de celulosa y butirato de celulosa; resinas a base de flúor tales como fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, copolímeros de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno; resinas a base de policarbonato tales como policarbonato; resinas a base de poliimida tales como poliimida termoplástica, poliamidaimida y polieterimida; resinas de poliuretano termoplástico;
 15 y resinas a base de poliamida tales como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 11, poliamida 12, poli(metaxileno adipamida) (MXD6), poli(hexametileno tereftalamida) (PA6T), poli(nonametileno tereftalamida) (PA9T), poli(decametileno tereftalamida) (PA10T), poli(dodecametileno tereftalamida) (PA12T), poli(bis(4-aminociclohexil)metano dodecamida) (PACM12) y copolímeros de monómeros brutos de poliamida que forman las resinas a base de poliamida anteriores y/o varios tipos de los monómeros brutos de poliamida. Pueden utilizarse para moldeo multicolor dos o más de las resinas anteriores y en una aleación polimérica sin ningún problema.

Es deseable que la resina adicional precedente esté modificada. Pueden emplearse tipos conocidos de modificación. Ejemplos de los tipos de modificación incluyen: modificación con ácidos carboxílicos α,β -insaturados y/o derivados de estos; modificación con monómeros de reticulación; y modificación con monómeros que contienen grupos
 20 funcionales y/o derivados de estos. Preferiblemente, la resina adicional es una resina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo dado que dicha resina exhibe propiedades de alta adhesión y compatibilidad con la resina de poliamida semiaromática de la presente invención.

En la presente, la "modificación" se refiere al hecho de que los residuos de los monómeros utilizados para modificación, por ejemplo, los residuos derivados de ácidos carboxílicos α,β -insaturados y/o derivados de los
 25 mismos, están presentes en la cadena principal o las cadenas laterales de la resina adicional. La modificación puede llevarse a cabo por medio de tecnología conocida, tal como copolimerización aleatoria o polimerización por injerto. En términos de resistencia al impacto de los artículos moldeados que comprenden una composición de resina de poliamida a obtener, es preferible la modificación mediante polimerización por injerto. No se impone una limitación particular sobre el método de modificación específico. La modificación puede realizarse mediante métodos
 30 conocidos divulgados en publicaciones de patente tales como las Publicaciones de Patente Japonesa Nos. Sho 39-6810, Sho 52-43677, Sho 53-5716, Sho 56-9925 y Sho 58-445.

Ejemplos de los ácidos carboxílicos α,β -insaturados anteriores y/o derivados de éstos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, monometil maleato, monoetil maleato, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y
 35 anhídrido citracónico. En particular, son preferibles el anhídrido maleico y el ácido acrílico. El contenido de ácido carboxílico insaturado es preferiblemente 2 a 30%mol, más preferiblemente 2 a 15%mol y aun más preferiblemente 3 a 12%mol con respecto a las unidades de monómero en la cadena principal que constituye la resina adicional.

Ejemplos de los monómeros anteriores que contienen grupos funcionales incluyen compuestos que contienen grupos epoxi tales como glicidil acrilato, glicidil itaconato y glicidil citraconato.

40 En la composición de resina de poliamida de la presente invención, cuando la resina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo se utiliza como la resina adicional, es preferible que la resina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo sea una resina preparada mediante modificación con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo, al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en resinas a base de poliolefina, resinas a base de poliéster, resinas a base de politioéter,
 45 resinas a base de flúor y resinas a base de poliamida. Es más preferible que la resina modificada sea una resina preparada mediante modificación con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o derivado del mismo, al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, poliestireno, poliariolato, sulfuro de polifenileno, fluoruro de polivinilideno y
 50 copolímeros de etileno-tetrafluoretileno.

En la composición de resina de poliamida de la presente invención, el contenido de la resina adicional es normalmente preferiblemente de 1 a 100 partes en masa, más preferiblemente 3 a 50 partes en masa y en particular preferiblemente 5 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención.

55 La resina de poliamida semiaromática de la presente invención y la composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida pueden comprender una carga. Normalmente, la cantidad de carga agregada es preferiblemente 200 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática. Ejemplos específicos de la carga incluyen: cargas fibrosas tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de boro, fibras de aramida y fibras de poliéster cristalino líquido; cargas similares a una aguja tales
 60 como filamentos de titanato de potasio, filamentos de borato de aluminio, filamentos de óxido de zinc y filamentos de

carbonato de calcio; y cargas en polvo tales como talco, mica, caolín, arcilla, carbonato de calcio, sílice, alúmina de sílice, alúmina, dióxido de titanio, grafito, disulfuro de molibdeno, montmorillonita, politetrafluoroetileno y polietileno de alto peso molecular. Pueden emplearse una o más de las cargas anteriores. De éstas, se utilizan preferentemente en términos de los efectos de refuerzo las fibras de vidrio, fibras de carbono, filamentos de titanato de potasio y filamentos de borato de aluminio. Además de esto, se utilizan preferiblemente en términos de deslizabilidad las fibras de aramida, fibras de carbono, filamentos de titanato de potasio, filamentos de carbonato de calcio, filamentos de óxido de zinc, talco, mica, disulfuro de molibdeno, grafito, politetrafluoroetileno y polietileno de alto peso molecular. Asimismo, se utilizan preferiblemente en términos de estabilidad dimensional los filamentos de sílice, alúmina, talco, mica y borato de aluminio. Las cargas pueden someterse a un tratamiento superficial con un agente de acoplamiento de silano o un agente de acoplamiento a base de titanio.

La resina de poliamida semiaromática de la presente invención y la composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida pueden comprender un agente estabilizador orgánico. Ejemplos del agente estabilizador orgánico incluyen agentes estabilizadores a base de fenol, agentes estabilizadores a base de amina, agentes estabilizadores a base de tioéter y agentes estabilizadores a base de fósforo. Pueden emplearse uno o más de los agentes estabilizadores anteriores. De éstos, se prefieren los agentes estabilizadores a base de fenol, los agentes estabilizadores a base de amina y los agentes estabilizadores a base de fósforo, y los agentes estabilizadores que no coordinan con el cobre son más preferidos. El contenido del agente estabilizador orgánico está preferiblemente dentro del rango de 0,01 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática.

La resina de poliamida semiaromática de la presente invención y la composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida pueden comprender varios aditivos además de la carga y el agente estabilizador orgánico anteriores. El contenido de dichos aditivos es preferiblemente 100 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática. Ejemplos de dichos aditivos incluyen: agentes estabilizadores a base de cobre, agentes antioxidantes, cargas de conducción, retardadores de llamas tales como polímeros bromados, óxido de antimonio, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, compuestos a base de fósforo, polímeros que contienen fósforo, compuestos a base de silicona y compuestos que contienen nitrógeno; agentes de absorción ultravioleta tales como compuestos a base de benzofenona, compuestos a base de benzotriazol y compuestos a base de benzoato; agentes antiestáticos; agentes plastificantes; lubricantes; agentes de nucleación; auxiliares de procesamiento; agentes de estabilización de resistencia a la luz; agentes colorantes tales como pigmentos y tintes; modificadores de resistencia al impacto; y similares.

Pueden utilizarse varios métodos de mezcla y métodos de combinación normalmente utilizados en la técnica de mezcla para resina como un método para mezclar la resina adicional, la carga, el agente estabilizador orgánico y otros aditivos anteriores con la resina de poliamida semiaromática de la presente invención. Preferiblemente, la resina de poliamida semiaromática, la resina adicional, la carga, el agente estabilizador orgánico y otros aditivos se utilizan en forma de un polvo o gránulo. Para obtener una composición de resina de poliamida uniforme, es preferible, por ejemplo, que la mezcla por fusión se realice mediante el uso de una mezcladora de alto corte, tal como un extrusor de doble tornillo, a temperaturas adecuadas para que la resina de poliamida semiaromática entre en estado fundido. En este caso, la mezcla es facilitada mezclando todos los componentes en forma sólida (por ejemplo, una forma de polvo o una forma de gránulo) antes de la mezcla por fusión.

La resina de poliamida semiaromática de la presente invención y la composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida pueden utilizarse adecuadamente en varios artículos moldeados, tales como artículos moldeados por inyección y artículos moldeados por extrusión. Asimismo, la resina de poliamida semiaromática de la presente invención es excelente no solo en propiedades adhesivas a otros materiales y compatibilidad en una aleación polimérica con otros materiales, sino también en varias propiedades, tales como resistencia mecánica, baja absorción de agua, estabilidad dimensional y estabilidad de residencia. Por lo tanto, los artículos moldeados de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención o de la composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida pueden utilizarse en un amplio rango de aplicaciones tales como materiales eléctricos/electrónicos, piezas de repuesto de automóviles, recursos industriales, materiales industriales y productos domésticos. En particular, los artículos moldeados anteriores pueden utilizarse preferiblemente en aplicaciones de piezas de repuesto de automóviles.

En particular, la resina de poliamida semiaromática de la presente invención puede utilizarse preferiblemente como el material para formar una manguera de transporte de productos químicos. Una manguera de transporte de productos químicos preferida incluye al menos una capa compuesta por una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida aromática de la presente invención y una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo. Tal como se describe más adelante, es preferible que la composición de resina de poliamida comprenda de 10 a 99 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención y 90 a 1 parte en masa de la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo.

La resina a base de poliolefina que constituye la resina de poliolefina anterior modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo hace referencia a polímeros de monómeros de olefina o copolímeros de los mismos. Ejemplos específicos de los monómeros de olefina utilizados incluyen etileno, propileno, 1-buteno,

isobutileno, 2-buteno, ciclobuteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, ciclopenteno, 1-hexeno, ciclohexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno.

5 En la manguera de transporte de productos químicos, el uso de la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo puede mejorar la compatibilidad con la resina de poliamida semiaromática de la presente invención. Ejemplos de dicho ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo incluyen ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados y ésteres de los mismos y ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados y anhídridos, monoésteres y diésteres de los mismos. Ejemplos específicos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, monometil maleato, monoetil maleato, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico. En particular, se prefieren el anhídrido maleico y el ácido acrílico.

10 En la manguera de transporte de productos químicos anterior, cuando el contenido de un "ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo" en la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es demasiado pequeño con respecto al número molar total de los monómeros de olefina que constituyen la resina a base de poliolefina, pueden reducirse las propiedades físicas tales como la resistencia al impacto. Cuando el contenido es demasiado grande, la moldeabilidad tiende a disminuir. Por lo tanto, el contenido del mismo es preferiblemente de 0,5 a 30%mol, más preferiblemente 1 a 15%mol y en particular preferiblemente 2 a 12%mol.

15 Asimismo, se proporciona una descripción de un caso en el que el grado de modificación de la resina a base de poliolefina utilizada en la manguera de transporte de productos químicos se expresa en términos de porcentaje en masa. Cuando el contenido de los residuos del ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo en la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es muy pequeño, la resistencia al impacto de la manguera de transporte de productos químicos obtenida tiende a disminuir. Asimismo, cuando el contenido es demasiado grande, no solo se deteriora la resistencia al impacto de la manguera de transporte de productos químicos obtenida, sino también la fluidez de la composición de resina de poliamida, por lo que la moldeabilidad tiende a deteriorarse. Por lo tanto, la modificación se realiza de forma tal que el contenido del mismo sea preferiblemente de 0,2 a 5% en masa.

20 Como la resina a base de poliolefina que es modificada con ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo y es utilizada en la manguera de transporte de productos químicos, es más preferible una resina en la que se introducen los residuos de monómero utilizados para modificación como injerto que una resina en la que los residuos de monómero se introducen en la cadena principal, en términos de resistencia al impacto a baja temperatura. Asimismo, cuanto menos cantidad de monómero restante sin reaccionar haya, más preferible es. Por ejemplo, es preferible que la cantidad del mismo sea 0,5% en masa o menos.

25 El peso molecular promedio en número de la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es preferiblemente 50,000 a 500,000, más preferiblemente 100,000 a 300,000, en términos de alcanzar una buena resistencia al impacto y moldeabilidad de manera bien equilibrada.

30 La composición de resina de poliamida utilizada en la manguera de transporte de productos químicos comprende la resina de poliamida semiaromática de la presente invención y la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo en una relación de masa de preferiblemente 10 a 99 partes en masa a 90 a 1 parte en masa. En términos de resistencia al calor y resistencia química, la relación entre la resina de poliamida semiaromática y la resina a base de poliolefina modificada es más preferiblemente de 60 a 97 partes en masa a 40 a 3 partes en masa y aun más preferiblemente de 75 a 95 partes en masa a 25 a 5 partes en masa.

35 Más aun, en la composición de resina de poliamida utilizada en la manguera de transporte de productos químicos, la relación entre la masa total de la resina de poliamida semiaromática y la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es preferiblemente de 40 a 100% en masa, más preferiblemente 80 a 100% en masa y aun más preferiblemente 90 a 100% en masa.

40 La composición de resina de poliamida utilizada en la manguera de transporte de productos químicos puede comprender una resina adicional que no sea la resina de poliamida semiaromática de la presente invención y la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo. Ejemplos específicos de dicha resina adicional incluyen las resinas adicionales ejemplificadas anteriormente utilizables como el material adicional que puede utilizarse cuando la resina de poliamida semiaromática de la presente invención se utiliza para moldeo multicolor y en una aleación polimérica (excepto en los casos de las resinas a base de poliolefina con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo). Pueden usarse dos o más tipos de dichas resinas juntos.

45 La composición de resina de poliamida utilizada en la manguera de transporte de productos químicos también puede comprender una carga. En este caso, la cantidad de carga agregada es preferiblemente 60% en masa o menos con respecto a la masa total de la composición de resina de poliamida. Ejemplos específicos de la carga incluyen las cargas ejemplificadas anteriormente que pueden estar comprendidas en la composición de resina de poliamida de la presente invención.

La composición de resina de poliamida utilizada en la manguera de transporte de productos químicos puede comprender, además, un agente de estabilización orgánico y otros aditivos varios. Como dicho agente estabilizador orgánico y aditivos pueden utilizarse uno o más de los agentes estabilizadores orgánicos ejemplificados anteriormente y aditivos que pueden estar comprendidos en la composición de resina de poliamida de la presente invención. Preferiblemente, el contenido del agente estabilizador orgánico está dentro del rango de 0,01 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática. Preferiblemente, el contenido de dichos aditivos es 100 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática.

Pueden utilizarse varios métodos de mezcla y métodos de combinación normalmente utilizados en la técnica de mezcla para resina como un método para mezclar la resina adicional, la carga, el agente estabilizador orgánico y otros aditivos anteriores con la composición de resina de poliamida utilizada en la manguera de transporte de productos químicos. Preferiblemente, la resina de poliamida semiaromática, la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo, la resina adicional, la carga, el agente estabilizador orgánico y otros aditivos se utilizan en forma de polvo o gránulo. Para obtener una composición de resina de poliamida uniforme, es preferible, por ejemplo, que la mezcla por fusión se realice mediante el uso de una mezcladora de alto corte, tal como un extrusor de doble tornillo, a temperaturas adecuadas para que la resina de poliamida semiaromática entre en estado fundido. En este caso, la mezcla es facilitada mezclando todos los componentes en forma sólida (por ejemplo, una forma de polvo o una forma de gránulo) antes de la mezcla por fusión.

La manguera de transporte de productos químicos de la presente invención incluye al menos una capa compuesta por la composición de resina de poliamida descrita anteriormente. Por lo tanto, la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención puede tener una estructura de una sola capa compuesta por una capa de dicha composición de resina de poliamida o puede tener una estructura de múltiples capas que comprende capas de dicha composición de resina de poliamida. Asimismo, pueden utilizarse otras capas de resina para múltiples capas. A juzgar por el mecanismo de un aparato de fabricación de mangueras, en una realización preferida, la manguera de transporte de productos químicos está compuesta por 7 capas o menos, más preferiblemente 1 o 2 capas. Asimismo, en una realización preferida de la manguera de múltiples capas, la composición de resina de poliamida mencionada anteriormente está dispuesta en la capa más interna.

Cuando la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención se utiliza como una manguera de múltiples capas, ejemplos de la capa de resina laminada con la capa compuesta por la composición de resina de poliamida incluyen una capa compuesta por una resina termoplástica. Ejemplos de la resina termoplástica que pueden utilizarse incluyen: resinas a base de poliolefina, tales como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno, copolímeros de etileno-vinilacetato, copolímeros de etileno-vinilacetato saponificados, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-metil acrilato, copolímeros de etileno-metil metacrilato y copolímeros de etileno-etilacrilato; resinas a base de poliolefina modificada perparados modificando las resinas a base de poliolefina con compuestos que contienen grupos de carboxilo tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido mesacónico, ácido citracónico y ácido glutacónico, con sales metálicas de los mismos, con anhídridos ácidos tales como anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico, con compuestos que contienen grupos epoxi tales como acrilato de glicidilo, itaconato de glicidilo y citraconato de glicidilo, o con otros compuestos; resinas a base de poliéster tales como tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, naftalato de polibutileno, polietileno isoftalato, poliariolato y poliéster de cristal líquido; resinas de poliéter tales como óxido de poliacetil y polifenileno; resinas de polisulfona tales como polisulfona y polietersulfona; resinas a base de polioéter tales como sulfuro de polifenileno y sulfona de polioéter; resinas a base de policetona tales como poliéter éter cetona y polialil éter cetona; resinas a base de polinitrilo tales como poliacrilonitrilo, polimetacrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-estireno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno y copolímeros de metacrilonitrilo-butadieno-estireno; resinas a base de polimetacrilato tales como poli(metil metacrilato) y poli(etil metacrilato); resinas a base de éster de polivinilo como polivinilacetato; resinas a base de cloruro de polivinilo tales como cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno y copolímeros de cloruro de vinilideno-metil acrilato; resinas a base de celulosa tales como acetato de celulosa y butirato de celulosa; resinas a base de flúor tales como fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, copolímeros de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno; resinas a base de policarbonato tales como policarbonato; resinas a base de poliimida tales como poliimida termoplástica, poliamidaimida y polieterimida; resinas de poliuretano termoplástico; y resinas a base de poliamida tales como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 610, poliamida 612, poli(metaxilileno adipamida) (MXD6), poli(hexametileno tereftalamida) (PA6T), poli(nonametileno tereftalamida) (PA9T), poli(decametileno tereftalamida) (PA10T), poli(dodecametileno tereftalamida) (PA12T), poli(bis(4-aminociclohexil)metano dodecamida) (PACM12) y copolímeros de monómeros brutos de poliamida que forman las resinas a base de poliamida anteriores y/o varios tipos de los monómeros brutos de poliamida. De éstas, se utilizan preferiblemente las resinas a base de poliolefina, las resinas a base de poliéster, las resinas a base de poliamida, las resinas a base de polioéter y las resinas a base de flúor. Asimismo, se utilizan preferiblemente las resinas a base de poliolefina, las resinas a base de poliéster, las

resinas de base de poliamida y las resinas a base de flúor y más preferiblemente se utilizan las resinas a base de poliamida.

Además, cualquier material diferente a las resinas termoplásticas puede ser laminado, tal como papel, materiales a base de metal, películas y láminas de plástico no estiradas, estiradas uniaxialmente y estiradas biaxialmente, telas tejidas, telas no tejidas, algodón metálico y madera.

Ejemplos del método para fabricar la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención que tiene una capa compuesta por una composición de resina de poliamida incluyen: un método (método de coextrusión) en el que los materiales en estado fundido son extruidos por medio de varios extrusores que corresponden al número de capas o materiales y son laminados simultáneamente dentro o fuera de un troquel; y un método (método de recubrimiento) en el que la resina se integra sucesivamente y se lamina con el exterior de una manguera de una sola capa fabricada anteriormente mediante el uso de un adhesivo según sea necesario. Preferiblemente, la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención se fabrica mediante extrusión de la composición de resina de poliamida sola o mediante un método de coextrusión en el que la composición de resina de poliamida y la otra resina termoplástica son coextruidas en estado fundido y se fusionan por calor (unión por fusión) para producir una manguera que tiene una estructura de múltiples capas en una sola etapa.

La manguera de transporte de productos químicos de la presente invención que tiene una capa de la composición de resina de poliamida puede tener una región ondulada. La región ondulada es una región formada en forma de ondas, forma de fuelle, forma de acordeón o forma corrugada. La región ondulada puede formarse a lo largo de la manguera de transporte de productos químicos o puede formarse parcialmente en alguna región intermedia. La región ondulada puede formarse fácilmente mediante la formación de una manguera recta y sometiendo posteriormente la manguera a formación de molde para obtener una forma ondulada predeterminada. Al proporcionar dicha región ondulada, se imparten las propiedades de amortiguación de choques y se mejora la facilidad de instalación. Asimismo, pueden agregarse piezas necesarias y la manguera puede doblarse en forma de L o de U.

No se impone una limitación particular sobre el diámetro externo, el diámetro interno o el espesor de pared de la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención. Sin embargo, al considerar la tasa de flujo de los productos químicos en circulación, es preferible que la manguera tenga un espesor de pared capaz de prevenir un aumento de la permeabilidad de los productos químicos y capaz de mantener la presión de explosión de una manguera común. Adicionalmente, es preferiblemente que la manguera tenga suficiente flexibilidad para facilitar la operación de instalación y buena resistencia a la vibración durante el uso. Preferiblemente, la manguera de transporte de productos químicos tiene un diámetro externo de 4 a 200 mm, un diámetro interno de 3 a 160 mm y un espesor de pared de 0,5 a 20 mm.

La manguera de transporte de productos químicos de la presente invención tiene al menos una capa de una resina de poliamida que comprende: la resina de poliamida semiaromática mencionada anteriormente que comprende las unidades de ácido dicarboxílico aromático y las unidades de diamina alifática; y la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo. Por lo tanto, la manguera de transporte de productos químicos tiene resistencia química y resistencia al calor, aun en condiciones de alta temperatura en las que, por ejemplo, los productos químicos con una temperatura de 50°C o más fluyen o circulan instantánea o continuamente dentro de la manguera.

Ejemplos de los productos químicos que se pueden transportar a través de la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención incluyen: disolventes a base de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; alcoholes o disolventes a base de fenol tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, fenol, cresol, polietilenglicol y polipropilenglicol; disolventes a base de éter tales como dimetiléter, dipropiléter, metil-t-butiléter, dioxano y tetrahidrofurano; disolventes a base de halógeno tales como cloroformo, cloruro de metileno, tricloroetileno, dicloruro de etileno, percloroetileno, monocloroetano, dicloroetano, tetracloroetano, percloroetano y clorobenceno; disolventes a base de cetona tales como acetona, metilacetona, dietilcetona y acetofenona; una solución de urea; combustibles a base de gasolina tales como gasolina, queroseno, combustible diesel, gasolina que contiene alcohol, gasolina que contiene oxígeno, gasolina que contiene amina y gasolina ácida; aceites para frenos tales como fluidos para frenos a base de aceite de ricino, fluidos para frenos a base de glicoléter, fluidos para frenos a base de éster de ácido bórico, fluidos para frenos para regiones muy frías, fluidos para frenos a base de silicón y fluidos para frenos a base de aceite mineral; aceite para dirección hidráulica; aceite que contiene sulfuro de hidrógeno; refrigerante de motor; líquido para lavar ventanas; agentes farmacéuticos; tinta y recubrimiento. Más aun, en la presente invención, las soluciones acuosas que contienen los productos químicos ejemplificados anteriormente también son productos químicos que pueden transportarse a través de la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención. Asimismo, los productos químicos pueden ser gas y ejemplos del gas que puede transportarse a través de la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención incluyen Freón-11, Freón-12, Freón-21, Freón-22, Freón-113, Freón-114, Freón-115, Freón-134A, Freón-32, Freón-123, Freón-124, Freón-125, Freón-143A, Freón-141b, Freón-142b, Freón-225, Freón-C318, Freón-502, cloruro de metilo, cloruro de etilo, aire, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metano, propano, isobutano, n-butano, argón, helio y xenón.

Ejemplos específicos de las aplicaciones de la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención incluyen una manguera de alimentación, una manguera de retorno, una manguera de evaporación, una manguera de carga de combustible, una manguera ORVR, una manguera de reserva, una manguera de ventilación, una manguera de aceite, una manguera de combustible diesel, una manguera para perforación de pozos de petróleo, una manguera de gasolina que contiene alcohol, una manguera de frenos, una manguera de líquido para lavar ventanas, una manguera de refrigerante de motor (LLC), una manguera de tanque de reserva, una manguera de transporte de solución de urea, una manguera de enfriamiento para agua de enfriamiento o un medio de enfriamiento, una manguera de medio de enfriamiento para aire acondicionado, una manguera de calentador, una manguera para calentamiento de calles, una manguera para calentamiento de pisos, una manguera para suministro de infraestructura, una manguera para un extintor de fuego o instalaciones para extinción de fuego, una manguera de aparato de enfriamiento para uso médico, una manguera para tinta, una manguera para pulverizar un revestimiento, una manguera para otros químicos y una manguera de gas. En particular, la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención es útil como una manguera de refrigerante de motor (LLC), una manguera de combustible diesel, una manguera para perforación de pozos de petróleo, una manguera de gasolina que contiene alcohol, una manguera de transporte de solución de urea, una manguera de calentador, una manguera de tanque de reserva, una manguera de calentamiento de calles o una manguera de calentamiento de pisos, que se espera que se utilicen en condiciones rigurosas. De éstas, la manguera de transporte de productos químicos es útil como manguera de transporte de productos químicos con el fin de transportar un refrigerante de motor (LLC), combustible diesel, líquido de perforación de pozos de petróleo, gasolina que contiene alcohol o una solución de urea.

Más aun, la resina de poliamida semiaromática de la presente invención puede utilizarse preferiblemente como el material para formar una junta de tubería. Una junta de tubería preferida comprende una composición de resina de poliamida que comprende: la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, fibras de refuerzo de resina y una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo. Tal como se describirá más adelante, el contenido de las fibras de refuerzo de resina en la composición de resina de poliamida es preferiblemente de 10 a 200 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención. Asimismo, el contenido de la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es preferiblemente de 5 a 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención.

Ejemplos de las fibras de refuerzo de resina incluyen fibras de vidrio, fibras de boro, fibras de poliéster cristalinas y fibras de resina de poliamida completamente aromáticas (por ejemplo, fibras de aramida). De éstas, las fibras de vidrio, tales como vidrio de borosilicato libre de alcalinos y vidrio C que contiene alcalinos, pueden utilizarse preferiblemente en términos del equilibrio pretendido entre los efectos de refuerzo de resina y el costo.

La cantidad de fibras de refuerzo de resina agregada es preferiblemente 10 a 200 partes en masa y más preferiblemente 15 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática. Cuando el contenido de las fibras de refuerzo de resina agregado es mayor que el rango anterior, la fluidez de fusión puede deteriorarse considerablemente, y de esta forma la moldeabilidad se puede deteriorar considerablemente. Cuando la cantidad agregada es menor que el rango anterior, puede no obtenerse suficiente mejora de distintas propiedades. En el rango anterior, pueden mejorarse distintas propiedades, tales como la resistencia mecánica, mientras que la moldeabilidad se mantiene en cierta medida.

Como fibras de refuerzo de resina pueden utilizarse preferiblemente fibras con una forma de fibra larga de un diámetro de 3 a 30 μm y una longitud de 5 a 50 mm o que tengan una forma de fibra corta de un diámetro de 3 a 30 μm y una longitud de 0,05 a 5 mm. Asimismo, como fibras de refuerzo de resina pueden utilizarse preferiblemente fibras sometidas a tratamiento superficial con un agente de tratamiento superficial a base de titanato, aluminio o silano para mejorar la compatibilidad y afinidad con una resina termoplástica y para mejorar la docilidad. Por ejemplo, cuando se utilizan fibras de vidrio como las fibras de refuerzo de resina, pueden utilizarse preferiblemente las fibras que tienen una superficie procesada con un agente de acoplamiento de silano.

Las fibras de refuerzo de resina normalmente se alimentan desde una tolva simultáneamente con la resina de poliamida semiaromática o desde un alimentador lateral a un extrusor de un solo tornillo o de doble tornillo y se mezclan y dispersan en la composición de resina de poliamida.

Para mejorar la resistencia al impacto, es preferible que la composición de resina de poliamida que constituye la junta de tubería comprende una resina a base de olefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo. Como la resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o derivado del mismo y que se utiliza en este caso, puede utilizarse la resina descrita como la resina a base de poliolefina que está modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo y que se utiliza en la manguera de transporte de productos químicos.

En la composición de resina de poliamida utilizada en la junta de tubería, el contenido de la resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es preferiblemente 5 a 50 partes en masa y más preferiblemente 7 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática. Cuando el contenido de la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico

α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es menor que 5 partes en masa, los efectos de mejorar las propiedades físicas pueden no alcanzarse de manera suficiente. Cuando el contenido excede las 50 partes en masa, puede ser considerable una reducción de las propiedades físicas, tales como la resistencia a la soldadura, o puede resultar una reducción de la productividad, tal como una rotura de hebra debido a una reducción de la tensión de fusión.

5 La composición de resina de poliamida que constituye la junta de tubería de la presente invención puede comprender, además, una carga conductora. De esta manera, puede impartirse conductividad eléctrica a la junta de tubería obtenida. En la composición de resina de poliamida, cuando la cantidad de la carga conductora agregada es demasiado baja, los efectos de la mejora de la conductividad eléctrica no son satisfactorios. Por lo tanto, con el fin de obtener suficientes propiedades antiestáticas, es preferible que la carga conductora se agregue en una cantidad de forma tal que la resistividad de volumen específica de un artículo moldeado obtenido por extrusión por fusión de una composición de resina de poliamida que comprende la carga conductora agregada a la misma es $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ o menos, y particularmente $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ o menos. Sin embargo, la adición de la carga conductora reduce considerablemente varias propiedades físicas de la composición de resina de poliamida, en particular, resistencia, elongación y resistencia al impacto, y es posible que deteriore la fluidez. Por lo tanto, es deseable que la cantidad de carga conductora agregada sea lo más pequeña posible en la medida que se obtenga un nivel de conductividad eléctrica objetivo. Por lo tanto, en la composición de resina de poliamida, la cantidad de la carga conductora agregada está dentro del rango de preferiblemente 3 a 30 partes en masa, más preferiblemente 4 a 20 partes en masa y aun más preferiblemente 5 a 15 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática.

20 La carga conductora que puede utilizarse en la presente invención es una carga que puede agregarse para impartir la conductividad eléctrica a la resina de poliamida semiaromática. Ejemplos de la forma de la carga conductora incluyen una forma granular, una forma de escama y una forma de fibra.

Ejemplos adecuados de la carga conductora con forma granular incluyen negro de carbón y grafito. Ejemplos adecuados de la carga conductora similar a escama incluyen escama de aluminio, escama de níquel y mica recubierta de níquel. Ejemplos adecuados de la carga conductora similar a fibra incluyen fibras de carbono, fibras recubiertas de carbono, filamentos de carbono, nanotubos de carbono y fibras de metal tales como fibras de aluminio, fibras de cobre, fibras de bronce y fibras de acero inoxidable. De éstos, se utilizan en particular preferiblemente nanotubos de carbono, negro de carbón y fibras de carbono.

30 Como el negro de carbón, puede utilizarse el negro de carbón normalmente utilizado para impartir conductividad eléctrica. Ejemplos preferidos de dicho negro de carbón incluyen: negro de acetileno obtenido mediante combustión incompleta de gas de acetileno; negro de Ketjen producido a través de una combustión incompleta tipo horno de un aceite bruto; negro de aceite; negro de naftaleno; negro térmico; negro de humo; negro de canal; negro de rollo; y negro de disco. De éstos, pueden en particular utilizarse preferiblemente el negro de acetileno y el negro de horno (negro Ketjen) dado que puede lograrse suficiente conductividad eléctrica con la adición de una pequeña cantidad del mismo.

35 Se fabrican varios polvos de negro de carbón que son diferentes en características tales como tamaño de partícula, área de superficie, absorción de aceite de DBP y contenido de ceniza. No se impone una limitación particular sobre estas características del negro de carbón que puede utilizarse en la presente invención. Sin embargo, se prefiere el negro de carbón que tiene una buena estructura de cadena y una gran densidad de aglomeración. En términos de resistencia al impacto, no es preferible agregar una gran cantidad del negro de carbón. Para obtener una excelente conductividad eléctrica con adición de una cantidad más pequeña de negro de carbón, el tamaño de partícula promedio del mismo es preferiblemente 500 nm o menos, más preferiblemente 5 a 100 nm y aun más preferiblemente 10 a 70 nm. El área de superficie (mediante un método BET) es preferiblemente $10 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, preferiblemente $300 \text{ m}^2/\text{g}$ o más y en particular preferiblemente 500 a $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. La absorción de aceite de DBP (ftalato de dibutilo) es preferiblemente 50 ml/100 g o más, más preferiblemente 100 ml/100 g o más y aun más preferiblemente 300 ml/100 g o más. El contenido de cenizas es preferiblemente 0,5% en masa o menos, y más preferiblemente 0,3% en masa o menos. Tal como se utiliza en la presente, la absorción de aceite de DBP se refiere a un valor medido por el método que se prevé en la norma ASTM D-2414. El negro de carbón que tiene un contenido volátil de menos de 1,0% en masa es más preferible.

50 Ejemplos de las fibras de carbono que pueden utilizarse como la carga conductora incluyen fibras de carbono a base de PAN y fibras de carbono a base de brea. Las fibras de carbono a base de PAN son preferibles en términos de equilibrio entre propiedades físicas y conductividad electrónica. Asimismo, son preferibles fibras de carbono que tienen un diámetro de fibra de 5 a 50 μm .

55 La carga conductora puede someterse a un tratamiento superficial con un agente de tratamiento superficial tal como un agente de tratamiento superficial a base de titanato, a base de aluminio o a base de silano para mejorar la compatibilidad y afinidad con una resina termoplástica y para mejorar la docilidad y puede someterse a un tratamiento de agrupamiento con un agente de dimensionamiento tal como resina de poliamida o poliuretano. Asimismo, puede utilizarse una carga conductora granulada para mejorar la docilidad del amasado por fusión.

En la composición de resina de poliamida utilizada en la junta de tubería, la relación entre la masa total de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, las fibras de refuerzo de resina y la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo es preferiblemente 50 a 100% en masa, más preferiblemente 80 a 100% en masa y aun más preferiblemente 90 a 100% en masa. (En este caso, cuando se agrega la carga conductora, la masa total incluye la masa de la carga conductora.)

La composición de resina de poliamida utilizada en la junta de tubería puede comprender componentes adicionales dentro del rango cuya dosis no altera los efectos de la presente invención, siendo los componentes adicionales anteriores otros que no sean la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, las fibras de refuerzo de resina, la resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo y la carga conductora. Ejemplos de componentes adicionales incluyen: resinas que no sean la resina de poliamida semiaromática de la presente invención y otra que no sea la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo; cargas adicionales que no sean las fibras de refuerzo de resina anteriores y las fibras conductoras anteriores; agentes de estabilización orgánicos; y varios aditivos.

Ejemplos de la resina adicional anterior incluyen las resinas adicionales ejemplificadas anteriormente utilizables como el material adicional que puede utilizarse cuando la resina de poliamida semiaromática de la presente invención se utiliza para moldeado multicolor y en una aleación polimérica (excepto en los casos de las resinas a base de poliolefina con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo). Pueden usarse dos o más tipos de dichas resinas juntos.

Ejemplos de la carga adicional que no sean las fibras de refuerzo de resina y la carga conductora anteriores incluyen: fibras similares a una aguja tales como filamentos de titanato de potasio, filamentos de borato de aluminio, filamentos de óxido de zinc y filamentos de carbonato de calcio; y cargas de polvo tales como talco, mica, caolín, arcilla, carbonato de calcio, sílice, sílice-alúmina, alúmina, dióxido de titanio, disulfuro de molibdeno, montmorillonita, politetrafluoroetileno y polietileno de alto peso molecular. Pueden emplearse una o más de las cargas anteriores. De éstas, se utilizan preferentemente en términos de los efectos de refuerzo titanato de potasio y filamentos de borato de aluminio. Además de esto, se utilizan preferiblemente en términos de deslizabilidad filamentos de titanato de potasio, filamentos de carbonato de calcio, filamentos de óxido de zinc, talco, mica, disulfuro de molibdeno, politetrafluoroetileno y polietileno de alto peso molecular. Asimismo, se utilizan preferiblemente en términos de estabilidad dimensional los filamentos de sílice, alúmina, talco, mica y borato de aluminio. La carga puede someterse a un tratamiento superficial con un agente de acoplamiento de silano o un agente de acoplamiento a base de titanio.

Como dicho agente estabilizador orgánico y aditivos pueden utilizarse uno o más tipos del agente estabilizador orgánico y aditivos ejemplificados anteriormente (que no sean la carga conductora) que pueden estar comprendidos en la composición de resina de poliamida de la presente invención. El contenido del agente estabilizador orgánico es preferiblemente 0,01 a 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención. La cantidad de los aditivos agregados es preferiblemente 100 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de la presente invención.

Pueden utilizarse varios métodos de mezcla y métodos de combinación normalmente utilizados en la técnica de mezcla para resina como un método para mezclar la resina adicional anterior, la carga, el agente estabilizador orgánico y varios aditivos con composición de resina de poliamida utilizada en la junta de tubería. Preferiblemente, la resina de poliamida semiaromática, la resina a base de poliolefina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo, la resina adicional, la carga, el agente estabilizador orgánico y varios aditivos se utilizan en forma de polvo o gránulo. Para obtener una composición de resina de poliamida uniforme, es preferible, por ejemplo, que la mezcla por fusión se realice mediante el uso de una mezcladora de alto corte tal como un extrusor de doble tornillo a temperaturas adecuadas para que la resina de poliamida semiaromática entre en estado fundido. En este caso, la mezcla es facilitada mezclando todos los componentes en forma sólida (por ejemplo, una forma de polvo o una forma de gránulo) antes de la mezcla por fusión.

La composición de resina de poliamida mencionada anteriormente puede moldearse en una junta de tubería por medio de varios métodos de moldeado tales como moldeado por inyección y moldeado por extrusión. Con respecto a las propiedades mecánicas prácticas de la composición de resina de poliamida anterior, la resistencia a la tracción es preferiblemente 80 a 200 MPa y la resistencia a la flexión es preferiblemente 100 a 300 MPa. Además, el módulo elástico de flexión es preferiblemente 2 a 10 GPa. Asimismo, la resistencia al impacto Izod dentado es preferiblemente 100 a 300 J/m a 23°C y es preferiblemente 100 a 300 J/m a -40°C. La resistencia eléctrica (resistencia de superficie específica) es preferiblemente $1 \times 10^6 \Omega / \text{sq}$ o menos cuando se agrega la carga conductora. Asimismo, la permeabilidad al combustible de la junta de tubería es preferiblemente 10 mg/día o menos. La resistencia al impacto a baja temperatura de la junta de tubería es 6/10 veces o menos. La resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, módulo elástico de flexión, resistencia al impacto Izod dentado y resistencia eléctrica (resistencia de superficie específica), permeabilidad al combustible y resistencia al impacto a baja temperatura mencionadas anteriormente, son valores medidos mediante los métodos descritos con respecto a la secciones de los ejemplos a continuación.

La junta de tubería de la presente invención es excelente no solo en propiedades de barrera de combustible sino también en otras propiedades tales como resistencia mecánica, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y estabilidad de residencia. Por lo tanto, esta junta de tubería puede utilizarse en un amplio rango de aplicaciones tal como materiales eléctricos-electrónicos, componentes de automóviles, recursos industriales, materiales industriales y productos domésticos.

En particular, ejemplos específicos de la junta de tubería de la presente invención incluyen un conector rápido de tubería de combustible que tiene una estructura principal tubular formada de la composición de resina de poliamida anterior. La Fig. 1 muestra una sección transversal de un conector rápido de tubería de combustible. El conector rápido de tubería de combustible 1 que se muestra en la Fig. 1 se conecta de manera mutua a una porción final de un tubo de acero 2 y a una porción final de una manguera de resina 3. Una porción con forma de reborde 4 proporcionada en una posición separada de la porción final del tubo de acero 2 se acopla de manera que pueda quitarse con un tope 5 del conector 1, y el combustible se sella mediante una hilera de juntas tóricas 6. Preferiblemente, el tope 5 se forma a partir de la composición de resina de poliamida anterior. Asimismo, en la porción de conexión entre la manguera de resina 3 y el conector 1, una porción final del conector 1 toma una forma de unión roscada fina 7 que tiene una pluralidad de porciones dentadas 8 que sobresalen en una dirección radial. La porción final de la manguera de resina 3 se ajusta por contacto a la superficie externa de la unión roscada 7, y el combustible se sella por medio de la unión mecánica con las porciones dentadas 8 y mediante una junta tórica 9 que se proporciona entre la manguera y la unión roscada.

Ejemplos del método para fabricar el conector rápido de tubería de combustible incluyen un método en el que, después de que las partes que tienen dicho objetivo tales como la estructura principal tubular, el tope y las juntas tóricas se producen mediante moldeo por inyección, estas partes se ensamblan en respectivas posiciones predeterminadas.

El conector rápido de tubería de combustible anterior se ensambla con el montaje acoplado con una manguera de resina y se utiliza como una pieza de la tubería de combustible. El conector rápido de tubería de combustible y la manguera de resina puede unirse en forma mecánica mediante ajuste pero preferiblemente se unen por medio de al menos un método de soldadura seleccionado del grupo que consiste en, por ejemplo, un método de soldadura giratoria, un método de soldadura por vibración, un método de soldadura por láser y un método de soldadura ultrasónica. De esta manera, puede mejorarse la hermeticidad. Más aun, la hermeticidad puede mejorarse al emplear una manguera de resina de pared gruesa, un tubo de retracción por calor, una abrazadera que puede aplicar suficiente fuerza de sujeción a una porción superpuesta después de su inserción.

La manguera de resina puede tener una región ondulada en una región intermedia. La región ondulada es una región formada mediante formación de una región apropiada en una región intermedia de la estructura de la manguera en forma de ondas, forma de fuelle, forma de acordeón o forma corrugada. Al proporcionar dicha región en la que se disponen una pluralidad de pliegues de la forma ondulada de manera anular, un lado de la porción anular en esta región puede comprimirse y el otro lado puede extenderse hacia afuera. Por lo tanto, la manguera puede doblarse fácilmente en cualquier ángulo sin provocar fatiga por estrés y separación entre las capas.

Como manguera de resina se utiliza preferiblemente una manguera de resina de poliamida que tiene una capa que comprende una resina a base de poliamida tal como poliamida 11 o poliamida 12. Preferiblemente, la manguera de resina tiene una estructura de múltiples capas, además de la capa anterior, una capa que comprende una resina que tiene propiedades para evitar la permeación de combustible. Ejemplos de la resina que tiene propiedades de prevención de permeación de combustible incluyen copolímeros de etileno-acetato vinílico saponificados (EVOH), poli(metaxilileno adipamida) (poliamida MXD6), tereftalato de polibutileno (PBT), naftalato de polietileno (PEN), naftalato de polibutileno (PBN), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno (TFE/HFP, FEP), copolímeros de tetrafluoroetileno-fluoro(alquilveriléter) (PFA), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno (TFE/HFP/VDF, THV) y poli(nonametileno tereftalamida) (PA9T).

En una línea en la que el combustible líquido fluye, es preferible emplear una configuración en la que una capa compuesta por una composición que comprende una carga conductora se dispone en la porción interna con el fin de prevenir el daño provocado por electricidad estática.

En vista del impacto de piedras, el desgaste con otras partes y resistencia a las llamas, puede disponerse un miembro de protección (protector) en la totalidad o parte de la periferia exterior de la manguera de resina anterior. El miembro de protección puede estar compuesto de goma de epiclorohidrina (ECO), goma de acrilonitrilo-butadieno (NBR), una mezcla de NBR y cloruro de polivinilo, goma de polietileno clorosulfonado, goma de polietileno clorado, goma de acrílico (ACM), goma de cloropreno (CR), goma de etileno-propileno (EPR), goma de etileno-propileno-dieno (EPDM), una mezcla de goma de NBR y EPDM, un elastómero termoplástico a base de cloruro vinílico, a base de olefina, a base de éster o a base de amida. El miembro de protección puede ser sin poros o puede formarse como un cuerpo poroso similar a una esponja por medio de un método conocido. Mediante formación del miembro de protección como un cuerpo poroso, puede formarse una porción de protección de peso liviano que tiene excelentes propiedades de aislamiento térmico. Adicionalmente, puede reducirse el costo del material. Alternativamente, la resistencia mecánica puede mejorarse al agregar fibras de vidrio o similares. No se impone una

- limitación particular sobre la forma del miembro de protección. Sin embargo, el miembro de protección generalmente es un miembro tubular o miembro similar a un bloque que tiene un hueco para recibir una manguera de resina. En el caso de un miembro tubular, una manguera de resina puede insertarse en el miembro tubular producido con anterioridad. Alternativamente, el miembro tubular se extruye y dispone sobre una manguera de resina para recubrir la manguera, por medio de lo cual el miembro tubular y la manguera de resina pueden ponerse en contacto entre sí. Con el fin de unir el miembro de protección a la manguera de resina, se aplica un adhesivo a la superficie interna o la superficie de hueco del miembro de protección según sea necesario, y la manguera de resina se inserta y encastra en el mismo para ponerlos en contacto entre sí. De esta manera, puede formarse un cuerpo estructural que tiene la manguera de resina y el miembro de protección integrados entre sí.
- En el conector rápido de tubería de combustible de la presente invención, mediante combinación con técnicas de mejoras de hermeticidad tales como juntas tóricas y soldadura, puede reducirse la cantidad de permeación de combustible a través de la pared, y pueden mejorarse las características tales como resistencia a la deformación progresiva. Por lo tanto, cuando el conector rápido de tubería de combustible se combina con una manguera de resina que tiene excelentes propiedades de prevención de permeación de combustible, puede constituirse un sistema de línea de combustible en el que la evapotranspiración de combustible se suprime mejor.

Ejemplos

- De aquí en adelante, la presente invención se describe más específicamente mediante ejemplos. Sin embargo, debe apreciarse que la presente invención no se limita a los mismos. En los ejemplos proporcionados, los métodos descritos de aquí en adelante se utilizaron para determinar la viscosidad intrínseca, la cantidad de grupos amino terminales, la cantidad de grupos carboxilo terminales, la relación de bloqueo terminal, evaluación de estabilidad de residencia, preparación de piezas de prueba, resistencia al agua caliente, resistencia al alcohol (resistencia química), el tamaño de partículas dispersas promedio en una aleación con un copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico, resistencia al impacto, evaluación de propiedad adhesiva, la elongación por tracción de una manguera de transporte de productos químicos, la resistencia al impacto a baja temperatura de la manguera de transporte de productos químicos, la resistencia a LLC (resistencia química) de la manguera de transporte de productos químicos, las propiedades mecánicas cuando se forman como una junta de tubería, la permeabilidad al combustible de la junta de tubería y la resistencia al impacto a baja temperatura de la junta de tubería. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 1 a 3.

Viscosidad intrínseca $[\eta]$

- La viscosidad inherente (η_{inh}) de cada una de las muestras que tiene concentraciones de 0,05 g/dl, 0,1 g/dl, 0,2 g/dl y 0,4 g/dl en ácido sulfúrico concentrado se determinó a 30°C utilizando la siguiente ecuación (6). El valor obtenido mediante la extrapolación de los valores medidos a concentración cero se utilizó como la viscosidad intrínseca $[\eta]$. En la ecuación (6), t_0 representa el tiempo de flujo (seg) del disolvente, t_1 representa el tiempo de flujo (seg) de la solución de muestra y C representa la concentración (g/dl) de la muestra en la solución. Cuando la solución de muestra contenía material sólido, el material sólido se retiró mediante filtración utilizando un filtro con un tamaño de poro de 0,5 μm , y el filtrado obtenido se utilizó para medición.

$$\eta_{inh} = [\ln(t_1 / t_0)] / C \quad (6)$$

Cantidad de grupos amino terminales

- Se disolvió 1 g de una resina de poliamida semiaromática en 35 ml de fenol, y se agregaron 2 ml de metanol al mismo, mediante lo cual se obtuvo una solución de muestra. Se realizó titulación utilizando ácido clorhídrico acuoso 0,01N con azul timol como un indicador para determinar la cantidad de grupos amino terminales ($\mu\text{eq/g}$).

Cantidad de grupos carboxilo terminales

- Se disolvió 1 g de una resina de poliamida semiaromática en 35 ml de o-cresol con calentamiento. Después de enfriar, se agregaron 20 ml de alcohol bencílico y 250 μl de formaldehído a la solución resultante. La titulación potenciométrica utilizando una solución de KOH en metanol (concentración: 0,1N) se realizó para determinar la cantidad de grupos carboxilo terminales ($\mu\text{eq/g}$).

Relación de bloqueo terminal

- El número de cada una de las terminales del grupo carboxilo, terminales del grupo amino y las terminales bloqueadas se determinó mediante análisis por $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, y se midió en ácido trifluoroacético deuterado a 50°C) en base a los valores integrados de las señales características que corresponden a los grupos terminales respectivos, y la relación de bloqueo terminal se determinó a partir de la ecuación precedente (2).

Evaluación de estabilidad de residencia

Una resina de poliamida semiaromática o una composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida se inyectó utilizando un aparato de moldeo por inyección de 80 toneladas (producto de Nissei Plastic

Industrial Co., Ltd.) después de ser retenida en el mismo a una temperatura de cilindro de 330°C durante 5 minutos. Se determinaron las viscosidades intrínsecas antes y después de la inyección y se evaluó la estabilidad de la viscosidad intrínseca. Cuánto más pequeño el valor absoluto de la diferencia entre "la viscosidad intrínseca antes de la inyección" y "la viscosidad intrínseca después de la inyección", más preferible es la resina o la composición de resina que está siendo utilizada. Cuando el valor absoluto de la diferencia fue menor que 0,03 dl/g, se proporcionó una calificación de "Bueno (B)". Cuando el valor absoluto de la diferencia fue 0,03 dl/g o mayor y 0,10 dl/g o menor, se proporcionó una clasificación de "Moderado (M)". Además, cuando el valor absoluto de la diferencia fue 0,10 dl/g o mayor, se proporcionó una clasificación de "No Bueno (NB)".

Preparación de piezas de prueba

10 Las piezas de prueba (64 mm x 12,7 mm x 3,2 mm) para resistencia al impacto y evaluación del tamaño de partículas dispersas promedio y piezas de prueba tipo probeta JIS No. 1 para las evaluaciones de resistencia al agua caliente y resistencia al alcohol se prepararon utilizando un aparato de moldeo por inyección de 80 toneladas (producto de Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.). Específicamente, cada una de las piezas de prueba se preparó utilizando una resina de poliamida semiaromática o una composición de resina de poliamida que comprende esta resina de poliamida en la condición con una temperatura de cilindro de 320°C y una temperatura de molde de 150°C.

Resistencia al agua caliente

20 La pieza de prueba de tipo probeta JIS No. 1 preparada mediante el método detallado anteriormente se trató con vapor en un autoclave resistente a la presión a 120°C en 2 presiones atmosféricas durante 120 horas. Posteriormente, la pieza de prueba se secó al vacío a 120°C durante 120 horas. Los límites elásticos en tracción de la pieza de prueba antes y después del tratamiento con vapor se midieron de acuerdo con el método de JIS K7113. Se determinó la relación (%) entre "el límite elástico en tracción de la pieza de prueba después del tratamiento con vapor" y "el límite elástico en tracción de la pieza de prueba antes del tratamiento con vapor" y se utilizó como la resistencia al agua caliente (%).

Resistencia al alcohol (resistencia química)

25 La pieza de prueba tipo probeta JIS No. 1 preparada mediante el método anterior se sumergió en alcohol metílico a 23°C durante 7 días. Los límites elásticos en tracción de la pieza de prueba antes y después del tratamiento de inmersión se midieron de acuerdo con el método de JIS K7113. Se determinó la relación (%) entre "el límite elástico en tracción de la pieza de prueba después del tratamiento de inmersión" y "el límite elástico en tracción de la pieza de prueba antes del tratamiento de inmersión" y se utilizó como la resistencia al alcohol (%).

30 Tamaño de partículas dispersas promedio en una aleación con copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico

35 La superficie de fractura por congelamiento de la pieza de prueba para la evaluación del tamaño de partículas dispersas promedio preparada mediante el método detallado anteriormente se grabó con cloroformo a una temperatura de 80°C durante 1 hora y se observó bajo un microscopio electrónico de barrido. El tamaño de partículas dispersas d y el número de partículas n se determinaron a partir de la imagen obtenida, y el tamaño de partículas dispersas promedio de la fase dispersa se computó utilizando la siguiente ecuación (7).

$$\text{Tamaño de partículas dispersas promedio} = (\sum d^4 \cdot n) / (\sum d^3 \cdot n) \quad (7)$$

Resistencia al impacto

40 La pieza de prueba para la evaluación de resistencia al impacto preparada mediante el método detallado anteriormente se utilizó para medir un valor de impacto Izod dentado de acuerdo con el método JIS K7110 por medio de un aparato de prueba de impacto Izod (Producto de Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd).

Evaluación de propiedad adhesiva (propiedades adhesivas al polietileno modificado por anhídrido maleico)

45 Una pieza de prueba para la evaluación de propiedad adhesiva se preparó utilizando polietileno modificado por anhídrido maleico (DK4100, producto de Japan Polyolefin Corporation) por medio de un aparato de moldeo por inyección de 80 toneladas (producto de Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.). La probeta obtenida se cortó a la mitad, y una porción de la superficie cortada se fabricó en una forma tipo cuña a una profundidad de 25 mm, con lo cual se obtuvo una pieza de prueba de inserción de polietileno modificada por anhídrido maleico. Después de que la pieza de prueba se insertó en un molde metálico, se llenó el molde metálico con una resina de poliamida semiaromática utilizando condiciones de moldeo por inyección con una temperatura de cilindro de 330°C y una temperatura de molde de 150°C, mediante la cual se obtuvo la pieza de prueba para la evaluación de propiedad adhesiva. Se estiró la pieza de prueba obtenida para la evaluación de propiedad adhesiva y se midió la carga máxima a la fractura utilizando Autograph. Además, se observó el comportamiento de fractura. Cuando el desprendimiento no ocurrió en la interfaz entre la resina de poliamida semiaromática y el polietileno modificado por anhídrido maleico pero el material en sí se fracturó, se proporcionó una clasificación de "Bueno (B)". Cuando el desprendimiento ocurrió en la

interfaz entre la resina de poliamida semiaromática y el polietileno modificado por anhídrido maleico, se proporcionó una clasificación de No Bueno (NB)".

Elongación por tracción de la manguera de transporte de productos químicos

La evaluación se realizó de acuerdo con un método descrito en SAE J-2260 7.15.

5 Resistencia al impacto a baja temperatura de la manguera de transporte de productos químicos

La evaluación se realizó de acuerdo con un método descrito en DIN 73378 6.4.6.

Resistencia a LLC (resistencia química) de la manguera de transporte de productos químicos

10 Un extremo de una manguera cortado a 200 mm se tapó herméticamente. Un refrigerante de motor (LLC, etilenglicol:agua = 50:50 en masa) se cargó dentro de la manguera, y el otro extremo también se tapó entonces herméticamente. Posteriormente, la manguera de prueba se colocó en un horno a 130°C y se trató durante 2000 horas. Después del tratamiento con calor, la manguera se midió para la elongación por tracción y la resistencia al impacto a baja temperatura de acuerdo con los métodos mencionados anteriormente. La retención de la elongación por tracción se calculó utilizando la siguiente ecuación (8).

Retención (%) = {(la elongación por tracción de la manguera después del tratamiento)

15 **/ (la elongación por tracción de la manguera antes del tratamiento)} x 100 (8)**

Propiedades mecánicas como una junta de tubería

20 Las piezas de prueba de acuerdo con el estándar ASTM se prepararon utilizando un aparato de moldeo por inyección de 80 toneladas (producto de Nissei Plastic Industrial Co., Ltd.). Específicamente, las piezas de prueba se prepararon con una temperatura de cilindro de 320°C y una temperatura de molde de 150°C utilizando composiciones de resina de poliamida obtenidas en los Ejemplos 7 a 10, Ejemplos comparativos 12 a 16 y Ejemplos de referencia 1 y 2, que se describirán más adelante. Se evaluaron las siguientes propiedades físicas de las piezas de prueba moldeadas por inyección obtenidas de acuerdo con los métodos de medición respectivos.

Resistencia a la tracción: ASTM D638

Resistencia a la flexión, módulo elástico de flexión: ASTM D790

25 Resistencia al impacto Izod dentado: ASTM D256 (temperaturas de medición: 25°C y -40°C)

Resistencia eléctrica (resistencia de superficie específica):

ASTM D257

Permeabilidad al combustible de la junta de tubería

30 Se prepararon juntas con un diámetro externo de 8 mm, un espesor de pared de 2 mm y una longitud de 100 mm utilizando las composiciones de resina de poliamida obtenidas en los Ejemplos 7 a 10, Ejemplos comparativos 12 a 16 y Ejemplos de referencia 1 y 2 que se describirán más adelante. Un extremo de cada una de las juntas se tapó herméticamente, y el etanol-gasolina obtenido mediante la mezcla de Combustible C (isooctano : tolueno = 50 : 50 en volumen) y etanol a una relación de volumen de 90/10 se cargó dentro de cada una de las juntas. Luego, el otro extremo también se tapó herméticamente. Posteriormente, se midió la totalidad del peso y entonces la junta se colocó en un horno a 60°C. Se midió el cambio en el peso, por el cual se evaluó la permeabilidad al combustible.

35 Resistencia al impacto a baja temperatura de la junta de tubería

40 Se prepararon juntas con un diámetro externo de 8 mm, un espesor de pared de 2 mm y una longitud de 200 mm utilizando las composiciones de resina de poliamida obtenidas en los Ejemplos 7 a 10, Ejemplos comparativos 12 a 16 y Ejemplos de referencia 1 y 2 que se describirán más adelante. Luego, se llevó a cabo una prueba de impacto de bola en caída (peso de la bola en caída: 0,91 kg, altura: 30 cm) a -40°C. La prueba se repitió 10 veces, y la resistencia al impacto a baja temperatura como una junta de tubería se evaluó mediante el conteo del número de juntas fracturadas.

Ejemplo 1

45 (1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA9T-1)

Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 4539,3 g (27,3 moles) de ácido tereftálico, 4478,8 g (28,3 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en mol], 101,6 g (0,83 moles) de ácido benzoico, 9,12 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (0,1% en

masa en base al peso total de materias primas) y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave también aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,18 dl/g.

El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menor. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca con un punto de fusión de 300°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,21 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 75 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 9 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 88%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-1."

Se evaluaron varias propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

100 partes en masa de PA9T-1 secadas a 120°C a presión reducida durante 14 horas y 10 partes en masa de copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (T7761P, producto de JSR Corporation) fueron extruidas en un estado fundido por medio de un extrusor de doble tornillo "LABO PLASTMILL 2D25W" (producto de Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd) a una temperatura de cilindro de 330°C y una velocidad de rotación de 40 rpm para formar gránulos, mediante el cual se obtuvieron gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

(1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA9T-2)

Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 4537,7 g (27,3 moles) de ácido tereftálico, 4496,5 g (28,4 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en mol], 84,4 g (0,69 moles) de ácido benzoico, 9,12 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (0,1% en masa en base al peso total de materias primas) y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,15 dl/g.

El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menos. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca con un punto de fusión de 300°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,17 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 90 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 4 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 83%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-2."

Se evaluaron varias propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

Se repitió el mismo procedimiento que en (2) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 100 partes en masa de PA9T-2 en lugar de 100 partes en masa de PA9T-1 en (2) del Ejemplo 1, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

(1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA9T-3)

Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 4525,9 g (27,2 moles) de ácido tereftálico, 4496,5 g (28,5 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en

mol], 77,4 g (0,63 moles) de ácido benzoico, 9,12 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (0,1% en masa en base al peso total de materias primas) y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g.

El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menos. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca con un punto de fusión de 300°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,15 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 105 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 2 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 78%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-3."

Se evaluaron varias propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

Se repitió el mismo procedimiento que en (2) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 100 partes en masa de PA9T-3 en lugar de 100 partes en masa de PA9T-1 en (2) del Ejemplo 1, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

(1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA9T-4)

Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 4601,0 g (27,7 moles) de ácido tereftálico, 4432,1 g (28,0 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en mol], 116,0 g (0,95 moles) de ácido benzoico, 9,12 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (0,1% en masa en base al peso total de materias primas) y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,17 dl/g.

El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menos. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca con un punto de fusión de 300°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,22 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 8 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 65 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 85%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-4."

Se evaluaron varias propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

Se repitió el mismo procedimiento que en (2) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 100 partes en masa de PA9T-4 en lugar de 100 partes en masa de PA9T-1 en (2) del Ejemplo 1, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

(1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA9T-5)

Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 4547,4 g (27,4 moles) de ácido tereftálico, 4453,8 g (28,1 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en mol], 119,1 g (0,97 moles) de ácido benzoico, 9,12 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (0,1% en masa en base al peso total de materias primas) y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por

5 nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la
 5 descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g.

10 El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menos. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca con un punto de fusión de 301°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,25 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 44 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 23 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 83%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-5."

15 Se evaluaron varias propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

20 Se repitió el mismo procedimiento que en (2) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 100 partes en masa de PA9T-5 en lugar de 100 partes en masa de PA9T-1 en (2) del Ejemplo 1, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

(1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA9T-6)

25 Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 4545,6 g (27,3 moles) de ácido tereftálico, 4407,0 g (27,8 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en mol], 16,7 g (0,14 moles) de ácido benzoico, 9,12 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (0,1% en masa en base al peso total de materias primas) y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la
 30 reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g.

35 El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menos. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 6 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca que tiene una temperatura de fusión de 300°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,11 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 80 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 46 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 15%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-6."

40 Se evaluaron varias propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

45 Se repitió el mismo procedimiento que en (2) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 100 partes en masa de PA9T-6 en lugar de 100 partes en masa de PA9T-1 en (2) del Ejemplo 1, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4

(1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA9T-7)

50 Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 4585,4 g (27,6 moles) de ácido tereftálico, 4500,7 g (27,6 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en mol], 33,9 g (0,28 moles) de ácido benzoico, 9,12 g de monohidrato de hipofosfito de sodio (0,1% en masa en base al peso total de materias primas) y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la

reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g.

El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menos. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 6 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca con un punto de fusión de 299°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,12 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 100 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 25 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 48%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-7."

Se evaluaron varias propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

Se repitió el mismo procedimiento que en (2) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 100 partes en masa de PA9T-7 en lugar de 100 partes en masa de PA9T-1 en (2) del Ejemplo 1, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

(1) Fabricación de resina de poliamida semiaromática (PA6M-6T)

Un autoclave con un volumen interno de 20 litros se cargó con 3438,3 g (20,7 moles) de ácido tereftálico, 1007,4 g (6,9 moles) de ácido adípico, 2561,1 g (22,0 moles) de 1,6-hexanodiamina, 765,0 g (6,6 moles) de 2-metil-1,5-pentanpdiamina, 50,4 g (0,84 moles) de ácido acético, 7,77 g de monohidrato de hipofosfito de sodio y 2,5 litros de agua destilada, y la atmósfera del autoclave se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se aumentó a 220°C durante 2 horas. En este momento, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y luego la temperatura se aumentó a 230°C. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y se continuó la reacción mientras la presión se mantuvo a 2MPa mediante la descarga gradual de vapor de agua. Posteriormente, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,19 dl/g.

El prepolímero obtenido se secó a 100°C a presión reducida durante 12 horas y se pulverizó a un tamaño de partícula de 2 mm o menos. El prepolímero pulverizado se sometió a polimerización de fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas, obteniendo así una resina de poliamida blanca que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,04 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 91 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 14 $\mu\text{eq/g}$ y una relación de bloqueo terminal de 67%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA6M-6T."

Se evaluaron distintas propiedades físicas de la resina de poliamida obtenida por medio de los métodos respectivos anteriores. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(2) Fabricación de la composición de resina de poliamida

Se repitió el mismo procedimiento que en (2) del Ejemplo 1 excepto que se utilizaron 100 partes en masa de PA6M-6T en lugar de 100 partes en masa de PA9T-1 en (2) del Ejemplo 1, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida. Los gránulos obtenidos se secaron en una secadora al vacío a 120°C durante 12 horas, y se evaluaron varias propiedades físicas de los mismos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo			Ejemplo comparativo				
	1 PA9T-1	2 PA9T-2	3 PA9T-3	1 PA9T-4	2 PA9T-5	3 PA9T-6	4 PA9T-7	5 PA6M-6T
Evaluación de resina de poliamida								
Viscosidad intrínseca (η) (dl/g)	1,21	1,17	1,15	1,22	1,25	1,11	1,12	1,04
Cantidad de grupos amino terminales ($\mu\text{eq/g}$)	75	90	105	8	44	80	100	91
Cantidad de grupos carboxilo terminales ($\mu\text{eq/g}$)	9	4	2	65	23	46	25	14
[NH ₂] / [COOH]	8,3	23	53	0,12	1,9	1,7	4	6,5
Relación de bloqueo terminal (%)	88	83	78	85	83	15	48	67
Evaluación de estabilidad de residencia	B	B	B	B	B	NB	M	M
Resistencia al agua caliente (%)	98	96	93	97	94	88	84	90
Resistencia al alcohol (%)	75	78	73	77	74	61	55	40
Evaluación de propiedad adhesiva: carga máxima (N)	335	368	390	222	250	370	385	330
Evaluación de propiedad adhesiva: Comportamiento de fractura	B	B	B	NB	NB	B	B	B
Evaluación de la composición de resina de poliamida (aleación con copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico)								
Evaluación de la estabilidad de residencia	B	B	B	B	B	M	M	M
Tamaño de partículas dispersas promedio (μm)	1,1	1,1	1	1,5	1,4	1,2	1,1	1,6
Resistencia al agua caliente (%)	97	96	94	97	95	90	85	88
Resistencia al alcohol (%)	85	83	82	78	76	64	59	46
Resistencia al impacto Izod dentado (J/m^2)	710	714	724	590	625	698	721	635

Ejemplo de fabricación 1 Fabricación de la composición de resina de poliamida (A-1)

- 5 100 partes en masa de PA9T-1 secadas a 120°C a presión reducida durante 14 horas y 25 partes en masa de copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (T7761P, producto de JSR Corporation) fueron extruidas en un estado fundido por medio de un extrusor de doble tornillo (diámetro de tornillo: 30 mm, L/D = 28, temperatura de cilindro: 330°C, velocidad de rotación: 150 rpm) mediante el cual se obtuvo una composición de resina de poliamida granulada (A-1).

Ejemplo de fabricación 2 Fabricación de la composición de resina de poliamida (A-2)

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de fabricación 1 excepto que PA9T-1 se reemplazó por PA9T-2, obteniendo así una composición de resina de poliamida (A-2).

- 10 Ejemplo de fabricación 3 Fabricación de la composición de resina de poliamida (A-3)

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de fabricación 1 excepto que PA9T-1 se reemplazó por PA9T-4, obteniendo así una composición de resina de poliamida (A-3).

Ejemplo de fabricación 4 Fabricación de la composición de resina de poliamida (A-4)

- 15 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de fabricación 1 excepto que PA9T-1 se reemplazó por PA9T-5, obteniendo así una composición de resina de poliamida (A-4).

Ejemplo de fabricación 5 Fabricación de la composición de resina de poliamida (A-5)

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de fabricación 1 excepto que PA9T-1 se reemplazó por PA9T-6, obteniendo así una composición de resina de poliamida (A-5).

Ejemplo de fabricación 6 Fabricación de la composición de resina de poliamida (A-6)

- 20 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de fabricación 1 excepto que PA9T-1 se reemplazó por PA9T-7, obteniendo así una composición de resina de poliamida (A-6).

Ejemplo de fabricación 7 Fabricación de la composición de resina de poliamida (A-7)

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de fabricación 1 excepto que PA9T-1 se reemplazó por PA6MT-6T, obteniendo así una composición de resina de poliamida (A-7).

- 25 Ejemplo de fabricación 8 Fabricación de la composición de resina de poliamida 6 (B)

- 30 Se agregaron previamente a la poliamida 6 (Amilan CM1017, producto de Toray Industries, Inc.) 25 partes en masa de copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (T7761P, producto de JSR Corporation) sirviendo como un material que mejora el impacto y copolímero de hexametileno tereftalamida-hexametileno isoftalamida (poliamida 6T-6I) (Grivory G21, producto de EMS SHOWA DENKO K.K.) sirviendo como un material que mejora la resistencia a LLC. La resina fundida fue extruida en una forma similar a una hebra por medio de un extrusor de doble tornillo (diámetro de tornillo: 30 mm, L/D = 28, temperatura de cilindro: 290°C, velocidad de rotación: 150 rpm). Luego, la resina extruida se introdujo en un baño de agua, se enfrió, se cortó y secó al vacío, obteniendo así gránulos de una composición de resina de poliamida 6 (B) compuesta de 65% en masa de la resina de poliamida 6, 25% en masa del material que mejora el impacto y 10% en masa del material que mejora la resistencia a LLC.
- 35

Ejemplo 4

- 40 Se utilizó la composición de resina de poliamida antemencionada (A-1). La composición de resina de poliamida (A-1) se fundió a una temperatura de extrusión de 320°C en un aparato de moldeado de manguera de una sola capa Plabor (producto de PLABOR co., Ltd.), y la resina fundida descargada se moldeó en una forma similar a una manguera. Posteriormente, la manguera se enfrió por medio de un troquel de dimensionamiento para controlar las dimensiones y se recogió, obteniendo así una manguera de una sola capa compuesta por la composición de resina de poliamida (A-1) y con un espesor de 1 mm, un diámetro interno de 6 mm y un diámetro externo de 8 mm. Los resultados de las mediciones de propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 5

- 45 Se repitió el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que la composición de resina de poliamida (A-1) en el Ejemplo 4 se reemplazó por la composición de resina de poliamida (A-2), obteniendo así una manguera de una sola capa. Los resultados de las mediciones de propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6

Se utilizaron una composición de resina de poliamida 6 (B) antemencionada y una composición de resina de poliamida (A-1). La composición de resina de poliamida (A-1) y la composición de resina de poliamida 6 (B) se fundieron separadamente en un aparato de moldeo de manguera de doble capa Plabor (producto de PLABOR co., Ltd.) a una temperatura de extrusión de 260°C para la composición de resina de poliamida (A-1) y 260°C para la composición de resina de poliamida 6 (B). Luego, las resinas fundidas descargadas se fusionaron utilizando un adaptador y se moldearon en un artículo tubular laminado. Posteriormente, el artículo tubular laminado se enfrió por medio de un troquel de dimensionamiento para controlar las dimensiones y se recogió, obteniendo así una manguera laminada con un diámetro interno de 6 mm, un diámetro externo de 8 mm y una estructura de capa en la cual (a) / (b) = 0,5 / 0,5 mm, en donde la capa (a) es una capa externa compuesta por la composición de resina de poliamida 6 (B) y la capa (b) es una capa interna compuesta por la composición de resina de poliamida (A-1). Los resultados de las mediciones de propiedad física de la manguera laminada se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 6

Se repitió el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que la composición de resina de poliamida (A-1) en el Ejemplo 4 fue reemplazada por una composición de resina de poliamida (A-3), obteniendo de esa forma una manguera de una sola capa. Los resultados de la medición de la propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 7

Se repitió el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que la composición de resina de poliamida (A-1) en el Ejemplo 4 fue reemplazada por una composición de resina de poliamida (A-4), obteniendo de esa forma una manguera de una sola capa. Los resultados de la medición de la propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 8

Se repitió el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que la composición de resina de poliamida (A-1) en el Ejemplo 4 fue reemplazada por una composición de resina de poliamida (A-5), obteniendo de esa forma una manguera de una sola capa. Los resultados de la medición de la propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 9

Se repitió el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que la composición de resina de poliamida (A-1) en el Ejemplo 4 fue reemplazada por una composición de resina de poliamida (A-6), obteniendo de esa forma una manguera de una sola capa. Los resultados de la medición de la propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 10

Se repitió el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que la composición de resina de poliamida (A-1) en el Ejemplo 4 fue reemplazada por una composición de resina de poliamida (A-7), obteniendo de esa forma una manguera de una sola capa. Los resultados de la medición de la propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 11

Se repitió el mismo método que en el Ejemplo 4 excepto que la composición de resina de poliamida (A-1) en el Ejemplo 4 fue reemplazada por una composición de resina de poliamida 6 (B) y la composición de resina de poliamida 6 (B) se fundió a una temperatura de extrusión de 260°C, obteniendo de esa forma una manguera de una sola capa. Los resultados de la medición de la propiedad física de la manguera de una sola capa se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	Capa externa		Capa interna		Elongación por tracción (%)			Resistencia al impacto a baja temperatura (número de fracturas / número de prueba)	
	Composición de resina de poliamida	Espesor (mm)	Composición de resina de poliamida	Espesor (mm)	Estado inicial	Después del tratamiento de LLC	Retención (%)	Estado inicial	Después del tratamiento de LLC
Ejemplo 4	-	-	A-1	1	140	107	76	0/10	0/10
Ejemplo 5	-	-	A-2	1	143	106	74	0/10	0/10
Ejemplo 6	B	0,5	A-1	0,5	196	166	85	0/10	0/10
Ejemplo comparativo 6	-	-	A-3	1	78	25	32	2/10	7/10
Ejemplo comparativo 7	-	-	A-4	1	73	28	38	1/10	8/10
Ejemplo comparativo 8	-	-	A-5	1	63	23	37	1/10	7/10
Ejemplo comparativo 9	-	-	A-6	1	68	21	31	2/10	9/10
Ejemplo comparativo 10	-	-	A-7	1	55	9	16	6/10	10/10
Ejemplo comparativo 11	-	-	B	0,5	199	33	18	0/10	6/10

Ejemplo de fabricación 9 Fabricación de la resina de poliamida semiaromática (PA9T-8)

5 Se repitió el mismo procedimiento que en (1) del Ejemplo 1 excepto que la cantidad utilizada de ácido tereftálico, la mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina y ácido benzoico fue diferente, obteniendo así un prepolímero con una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,17 dl/g. Específicamente, se utilizaron 4568,6 g (27,5 moles) de ácido tereftálico, 4447,9 g (28,1 moles) de la mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [la primera : la segunda = 80 : 20 en mol] y 108,7 g (0,89 moles) de ácido benzoico. Más aun, se realizó la polimerización de fase sólida del mismo modo que en (1) del Ejemplo 1, obteniendo así una poliamida blanca con un punto de fusión de 300°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,22 dl/g, grupos amino terminales en una cantidad de 34 $\mu\text{eq/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 30 $\mu\text{eq/g}$ ($[\text{NH}_2] / [\text{COOH}] = 1,1$) y una relación de bloqueo de terminales de 87%. Esta resina de poliamida se abrevia como "PA9T-8".

Ejemplo 7

15 Se extruyeron por fusión por medio de un extrusor de doble tornillo PA9T-1 (100 partes en masa), fibras de vidrio (producto de Nitto Boseki Co., Ltd., CS-3J-256S; 30 partes en masa) y copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (producto de JSR Corporation, T7761P; 10 partes en masa) que sirve como la resina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo. Luego, se evaluaron las propiedades físicas de la composición de resina de poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 8

20 Se extruyeron por fusión por medio de un extrusor de doble tornillo PA9T-1 (100 partes en masa), fibras de vidrio (producto de Nitto Boseki Co., Ltd., CS-3J-256S; 30 partes en masa) y copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (producto de JSR Corporation, T7761P; 10 partes en masa) que sirve como la resina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo y negro de Ketjen (producto de Lion Corporation, EC600JD; 12 partes en masa) que sirve como carga conductora. Luego, se evaluaron las propiedades físicas de la composición de resina de poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

25

Ejemplo 9

5 Se extruyeron por fusión por medio de un extrusor de doble tornillo PA9T-1 (100 partes en masa), fibras de vidrio (producto de Nitto Boseki Co., Ltd., CS-3J-256S; 15 partes en masa) y copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (producto de JSR Corporation, T7761P; 10 partes en masa) que sirve como la resina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo y fibras de carbono (producto de Mitsubishi Chemical Corporation, K223SE; 15 partes en masa) que sirven como carga conductora. Luego, se evaluaron las propiedades físicas de la composición de resina de poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 10

10 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7 excepto que se utilizó PA9T-3 en lugar de PA9T-1, preparando de ese modo una composición de resina de poliamida. Se evaluaron varias propiedades físicas de la composición de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 12

15 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7 excepto que se utilizó PA9T-8 en lugar de PA9T-1, preparando de ese modo una composición de resina de poliamida. Se evaluaron varias propiedades físicas de la composición de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 13

20 Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo 7 excepto que se utilizó PA9T-4 en lugar de PA9T-1, preparando de ese modo una composición de resina de poliamida. Se evaluaron varias propiedades físicas de la composición de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo de referencia 1

25 Se extruyeron por fusión por medio de un extrusor de doble tornillo PA9T-1 (100 partes en masa), fibras de vidrio (producto de Nitto Boseki Co., Ltd., CS-3J-256S; 30 partes en masa) y negro de Ketjen (producto de Lion Corporation, EC600JD; 12 partes en masa) que sirve como carga conductora. Luego, se evaluaron las propiedades físicas de la composición de resina de poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 14

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejemplo de referencia 1 excepto que se utilizó PA9T-8 en lugar de PA9T-1, preparando de ese modo una composición de resina de poliamida. Se evaluaron varias propiedades físicas de la composición de resina. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

30 Ejemplo de referencia 2

Se extruyeron PA9T-1 (100 partes en masa), fibras de vidrio (producto de Nitto Boseki Co., Ltd., CS-3J-256S; 15 partes en masa) y fibras de carbono (producto de Mitsubishi Chemical Corporation, K223SE; 15 partes en masa) que sirve como carga conductora por fusión por medio de un extrusor de doble tornillo. Luego, se evaluaron las propiedades físicas de la composición de resina de poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

35 Ejemplo comparativo 15

40 Se extruyeron por fusión por medio de un extrusor de doble tornillo PA12 (producto de EMS SHOWA DENKO K.K., L20G; 100 partes en masa), fibras de vidrio (producto de Nitto Boseki Co., Ltd., CS-3J-256S; 30 partes en masa), copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (producto de JSR Corporation, T7761P; 10 partes en masa) que sirve como resina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo y negro de Ketjen (producto de Lion Corporation, EC600JD; 12 partes en masa) que sirve como carga conductora. Luego, se evaluaron las propiedades físicas de la composición de resina de poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 16

45 Se extruyeron por fusión por medio de un extrusor de doble tornillo PA12 (producto de EMS SHOWA DENKO K.K., L20G; 100 partes en masa), fibras de vidrio (producto de Nitto Boseki Co., Ltd., CS-3J-256S; 15 partes en masa), copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (producto de JSR Corporation, T7761P; 10 partes en masa) que sirve como resina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo y fibras de carbono (producto de Mitsubishi Chemical Corporation, K223SE; 15 partes en masa) que sirve como carga conductora. Luego, se evaluaron las propiedades físicas de la composición de resina de poliamida obtenida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

50

[Tabla 3]

	Ejemplo				Ejemplo comparativo		Ejemplo de referencia	Ejemplo comparativo	Ejemplo de referencia	Ejemplo comparativo		
	7	8	9	10	12	13				1	14	2
Poliamida (partes en masa)												
PA9T-1	100	100	100				100		100			
PA9T-3				100								
PA9T-8					100							
PA9T-4						100						
PA12											100	100
Fibra de vidrio (partes en masa)	30	30	15	30	30	30	30	30	15	30	15	
Copolímero de etileno-propileno modificado por anhídrido maleico (partes en masa)	10	10	10	10	10	10					10	10
Carga conductora (partes en masa)												
Negro de Ketjen		12					12	12		12		
Fibra de carbono			15'						15			15
Resistencia a la tracción (MPa)	97	99	109	98	100	102	110	111	123	85	107	
Resistencia a la flexión(MPa)	128	130	152	130	132	136	147	152	170	120	137	
Módulo elástico de flexión(GPa)	3,9	4,1	5,4	3,8	4,1	4,2	5,2	5,3	8,3	3,8	6,3	
Resistencia al impacto Izod dentado (J/m) 23°C	199	139	142	221	90	88	76	78	82	220	173	
40°C	147	101	103	152	68	61	55	52	59	155'	142	
Resistencia de superficie específica (Ω/sq)	10 ¹⁶	10 ⁶	10 ⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁶
Permeabilidad al combustible (mg/día)	3,4	3,3	3,2	3,7	3,1	3,1	1,9	1,5	1,9	79,1	78,3	
Resistencia al impacto a baja temperatura(cantidad de fracturas / número de prueba)	0/10	0/10	0/10	0/10	7/10	6/10	10/10	10/10	9/10	0/10	0/10	

5 Como puede observarse a partir de los resultados de la Tabla 1, en las resinas de poliamida semiaromáticas y las composiciones de resina de poliamida de cada uno de los Ejemplos 1 a 3 de la presente invención, se obtuvieron buenos resultados en todas las categorías de evaluación.

10 Mientras tanto, en el Ejemplo comparativo 1, la relación entre los grupos amino terminales y los grupos carboxilo terminales fue mucho menor que 6 dado que la cantidad de grupos amino terminales fue excesivamente pequeña. Por lo tanto, los resultados muestran que la carga máxima (evaluación de las propiedades adhesivas) de la resina de poliamida fueron peores que la de cada uno de los Ejemplos y que el comportamiento de fractura (evaluación de las propiedades adhesivas) no fue bueno. En la composición de resina de poliamida del Ejemplo comparativo 1, el tamaño de partículas dispersas promedio fue grande, y se deterioró la resistencia al alcohol y la resistencia al impacto.

15 En el Ejemplo comparativo 2, la cantidad de los grupos amino terminales fue más grande que el Ejemplo comparativo 1 pero igualmente fue excesivamente pequeña, y de esta forma la relación entre los grupos amino terminales y los grupos carboxilo terminales fue menor que 6. Por lo tanto, los resultados muestran que la carga máxima (evaluación de las propiedades adhesivas) de la resina de poliamida fue peor que la de cada uno de los Ejemplos y que el comportamiento de fractura (evaluación de las propiedades adhesivas) no fue bueno. En la composición de resina de poliamida del Ejemplo comparativo 2, el tamaño de partículas dispersas promedio fue grande, y se redujo la resistencia al alcohol y la resistencia al impacto.

20

En el Ejemplo comparativo 3, la relación entre los grupos amino terminales y los grupos carboxilo terminales fue menor que 6 dado que la cantidad de los grupos carboxilo terminales fue más grande con respecto a la de los Ejemplos. Por lo tanto, la estabilidad de residencia de la resina de poliamida no fue satisfactoria, y la resistencia al agua caliente y la resistencia al alcohol fueron peores que las de los Ejemplos. En la composición de resina de poliamida del Ejemplo comparativo 3, la estabilidad de residencia no fue satisfactoria, y el tamaño de partículas dispersas promedio fue levemente mayor. Además de esto, la resistencia al agua caliente y la resistencia al alcohol se redujeron.

En el Ejemplo comparativo 4, la relación entre los grupos amino terminales y los grupos carboxilo terminales fue menor que 6 dado que la cantidad de los grupos carboxilo terminales fue más grande con respecto a la de los Ejemplos. Por lo tanto, la estabilidad de residencia de la resina de poliamida no fue satisfactoria, y también fueron problemáticas la resistencia al agua caliente y la resistencia al alcohol. En la composición de resina de poliamida del Ejemplo comparativo 4, la estabilidad de residencia no fue satisfactoria, y se redujo la resistencia al agua caliente y la resistencia al alcohol.

En el Ejemplo comparativo 5 se utilizaron unidades de diamina que no eran las unidades de diamina que tienen de 9 a 13 átomos de carbono. En este caso, la estabilidad de residencia de la resina de poliamida no fue satisfactoria, y también fue problemática la resistencia al alcohol. En la composición de resina de poliamida del Ejemplo comparativo 5, la estabilidad de residencia no fue satisfactoria, y el tamaño de partículas dispersas promedio fue mayor. Además de esto, la resistencia al agua caliente y la resistencia al alcohol se redujeron.

Como puede observarse a partir de los resultados de la Tabla 2, la manguera de transporte de productos químicos de cada uno de los Ejemplos 4 a 6 fue excelente en elongación por tracción no solo en el estado inicial sino también después del tratamiento de LLC. Además, de esto, una retención de la elongación por tracción fue de más de 70% y de esta forma cada una de las mangueras de transporte de productos químicos también tuvo una excelente durabilidad. Mientras tanto, en la manguera de transporte de productos químicos de cada uno de los Ejemplos comparativos 6 y 7, la cantidad de los grupos amino terminales en la resina de poliamida semiaromática utilizada fue demasiado pequeña, y la relación entre la cantidad de los grupos amino y la cantidad de los grupos carboxilo también fue demasiado pequeña. En la manguera de transporte de productos químicos de cada uno de los Ejemplos comparativos 8 y 9, la relación entre la cantidad de los grupos amino y la cantidad de los grupos carboxilo también fue demasiado pequeña. En la manguera de transporte de productos químicos del Ejemplo comparativo 10, se utilizó la diamina que tenía 6 átomos de carbono como la diamina que constituye la resina de poliamida semiaromática. Además, en la manguera de transporte de productos químicos del Ejemplo comparativo 11, se utilizó la composición de resina 6 de poliamida. Por lo tanto, los resultados de todas las categorías de evaluación, incluida la elongación por tracción después del tratamiento de LLC, la retención de la elongación por tracción antes y después del tratamiento de LLC y la resistencia al impacto a baja temperatura fueron peores que en la manguera de transporte de productos químicos de cada uno de los Ejemplos.

Más aun, como puede observarse a partir de los resultados de la Tabla 3, en la junta de tubería (o pieza de prueba) en la que se utilizó la composición de resina de poliamida de cada uno de los Ejemplos 7 a 10, fueron preferibles los resultados de todas las categorías de evaluación, incluida la "resistencia a la tracción", "resistencia a la flexión", "módulo elástico de flexión", "resistencia al impacto Izod dentado" a 23°C y -40°C, "resistencia de superficie específica", "permeabilidad de combustible" y "resistencia al impacto a baja temperatura", es decir, fueron niveles prácticamente satisfactorios.

Mientras tanto, en la junta de tubería (o pieza de prueba) en la que se utilizó la composición de resina de poliamida de cada uno de los Ejemplos comparativos 12 y 13 en los que no se utilizó una carga conductora, la cantidad de los grupos amino terminales en la resina de poliamida semiaromática utilizada fue demasiado pequeño, y la relación entre la cantidad de los grupos amino terminales y la cantidad de los grupos carboxilo terminales también fue demasiado pequeña. Por lo tanto, las resistencias al impacto Izod dentado a 23°C y -40°C fueron más bajas que aquellas de cada uno de los Ejemplos 7 y 10 en los que no se utilizó carga conductora, y los resultados de la resistencia al impacto a baja temperatura fueron peores. Asimismo, en cada uno de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 y el Ejemplo comparativo 14 en los que se utilizó una carga conductora, la composición de resina de poliamida utilizada no contenía una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo. Por lo tanto, no solo las resistencias al impacto Izod dentado a 23°C y -40°C fueron más bajas que aquellas de cada uno de los Ejemplos 8 y 9 en los que se utilizó carga conductora, sino que también los resultados de la resistencia al impacto a baja temperatura fueron peores. En cada uno de los Ejemplos comparativos 15 y 16, se utilizó PA12 diferente de una poliamida semiaromática como la poliamida. Por lo tanto, los resultados de la permeabilidad de combustible fueron muy malos.

En la resina de poliamida semiaromática de la presente invención, una relación predeterminada o más alta de los grupos terminales de las cadenas moleculares de los mismos está bloqueada, y la cantidad de los grupos amino terminales restantes se fija dentro de un rango específico. Además de esto, el valor obtenido dividiendo la cantidad de los grupos amino terminales entre la cantidad de grupos carboxilo terminales es igual o mayor que un valor predeterminado. Por lo tanto, la resina de poliamida semiaromática exhibe alta estabilidad de residencia, resistencia al agua caliente y resistencia química y exhibe muy buenas propiedades adhesivas y compatibles con otros materiales de resina que forman aleaciones poliméricas. Por lo tanto, una composición de resina de poliamida que

comprende esta resina de poliamida semiaromática exhibe una buena estabilidad de residencia y resistencia al agua caliente y puede utilizarse para proporcionar un artículo moldeado que es excelente en resistencia al calor, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y resistencia mecánica tal como resistencia a la deformación progresiva, exhibiendo al mismo tiempo una alta resistencia al impacto.

- 5 Más aun, este artículo moldeado es más excelente en resistencia química. Por lo tanto, la composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática de la presente invención es adecuada como material de moldeo para, por ejemplo, recursos industriales, materiales industriales y productos domésticos.

- 10 Además, la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención exhibe excelente resistencia química y buena elongación, y también tiene excelente resistencia al calor, resistencia al impacto, baja absorbencia de agua, estabilidad dimensional y resistencia a la deformación progresiva. Por lo tanto, la manguera de transporte de productos químicos de la presente invención puede utilizarse preferiblemente como una manguera de transporte de productos químicos en varios campos incluido el campo de piezas de repuesto de automóviles, el campo de recursos industriales, el campo de materiales industriales, el campo de productos domésticos.

- 15 Más aun, la junta de tubería de la presente invención puede prevenir considerablemente la permeación del combustible a través de una pared y es excelente en resistencia al impacto. Además de esto, puede constituirse un sistema de tubería que tiene altas propiedades de sellado mediante soldadura y unión de la junta de tubería a una manguera de resina. En particular, la junta de tubería puede utilizarse preferiblemente como conector rápido de tubería utilizado en automóviles.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliamida semiaromática que comprende: unidades de ácido dicarboxílico en las que 50 a 100%mol de las unidades de ácido dicarboxílico son unidades de ácido dicarboxílico aromático; y unidades de diamina en las que 60 a 100%mol de las unidades de diamina son unidades de diamina alifática que tienen de 9 a 13 átomos de carbono, en donde al menos 10% de los grupos terminales de las cadenas moleculares de la resina de poliamida semiaromática están bloqueados con un agente de bloqueo terminal, en donde la cantidad de grupos amino terminales de las cadenas moleculares es 60 $\mu\text{eq/g}$ o más y 120 $\mu\text{eq/g}$ o menos, y en donde se cumple la siguiente desigualdad (1):

$$[\text{NH}_2] / [\text{COOH}] \geq 6 \quad (1)$$

donde $[\text{NH}_2]$ ($\mu\text{eq/g}$) representa la cantidad de los grupos amino terminales determinados por titulación de una solución de muestra de 1 g de una resina de poliamida semiaromática disuelta en 35 ml de fenol, a los que se agregaron 2 ml de metanol, mediante ácido clorhídrico acuoso 0,01 N con azul de timol como indicador, y $[\text{COOH}]$ ($\mu\text{eq/g}$) representa una cantidad de grupos carboxilo terminales determinados por titulación potenciométrica de 1 g de una resina de poliamida semiaromática disuelta en 35 ml de o-cresol con calentamiento, a lo que se agregaron una solución de 20 ml de alcohol bencílico y 250 μl de formaldehído después de enfriamiento, mediante una solución metanólica 0,1 N de KOH,

en donde la relación entre los grupos terminales de cadenas moleculares de la resina de poliamida semiaromática que están bloqueados con un agente de bloqueo terminal se determina de acuerdo con la siguiente fórmula (2):

$$[(A - B) / A] \times 100\% \quad (2),$$

en donde A representa el número total de grupos terminales de las cadenas moleculares, y B representa el número total de los grupos carboxilo terminales y los grupos amino terminales,

en donde el número de cada uno de los grupos carboxilo terminales, los grupos amino terminales y los grupos terminales bloqueados para determinar la relación de bloqueo terminal de acuerdo con la fórmula (2) anterior se determinan mediante análisis por $^1\text{H-NMR}$ a 500 MHz en ácido trifluoroacético deuterado a 50°C sobre la base de los valores integrados de las señales características que corresponden a los grupos terminales respectivos.

2. La resina de poliamida semiaromática de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las unidades de diamina alifática que tienen de 9 a 13 átomos de carbono son unidades de 1,9-nonanodiamina y/o unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina.

3. Una composición de resina de poliamida que comprende la resina de poliamida semiaromática de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 y una resina adicional diferente a la resina de poliamida semiaromática.

4. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la resina adicional es una resina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo.

5. La composición de resina de poliamida de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la resina modificada con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo se obtiene mediante modificación, con el ácido carboxílico α,β -insaturado y/o el derivado del mismo, de al menos una resina seleccionada del grupo que consiste en una resina a base de poliolefina, una resina a base de poliéster, una resina a base de politioéter, una resina a base de flúor y una resina a base de poliamida.

6. Un artículo moldeado que comprende la composición de resina de poliamida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.

7. Una manguera de transporte de productos químicos que comprende al menos una capa compuesta por una composición de resina de poliamida que comprende 10 a 99 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 y 90 a 1 partes en masa de una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo.

8. La manguera de transporte de productos químicos de acuerdo con la reivindicación 7, con el fin de transportar un refrigerante de motor (LLC), un combustible diesel, un líquido de perforación de pozos de petróleo, una gasolina que contiene alcohol o una solución de urea a través de la misma.

9. Una junta de tubería que comprende una composición de resina de poliamida que comprende 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, 10 a 200 partes en masa de una fibra de refuerzo de resina y 5 a 50 partes en masa de una resina a base de poliolefina modificada con un ácido carboxílico α,β -insaturado y/o un derivado del mismo.

10. La junta de tubería de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la fibra de refuerzo de resina es una fibra de vidrio.

11. La junta de tubería de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en donde la composición de resina de poliamida comprende además 3 a 30 partes en masa de una carga conductora con respecto a 100 partes en masa de la resina de poliamida semiaromática.

5 12. La junta de tubería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 que es un conector rápido de tubería de combustible.

13. Una pieza de tubería de combustible que comprende una manguera de resina y una junta de tubería de acuerdo con la reivindicación 12 que se une a la manguera de resina por medio de al menos un método de soldadura seleccionado del grupo que consiste en un método de soldadura giratoria, un método de soldadura por vibración, un método de soldadura por láser y un método de soldadura ultrasónica.

Fig. 1

