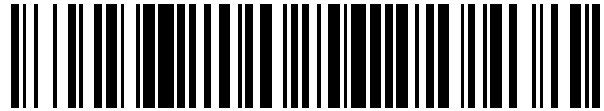


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 205**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
C08K 5/134 (2006.01)
C08K 5/435 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2009 E 09700469 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2230276**

54 Título: **Material de moldeo de resina de poliamida y laminado usando la misma**

30 Prioridad:

10.01.2008 JP 2008003210

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

14.01.2016

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, OAZA KOGUSHI
UBE-SHI YAMAGUCHI 755-8633, JP**

72 Inventor/es:

**KUBO, TSUYOSHI;
ENOMOTO, TATSUYA y
YAMASAKI, KOUJI**

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, Jesús María

ES 2 556 205 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

Material de moldeo de resina de poliamida y laminado usando la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un laminado que comprende un artículo moldeado de resina de poliamida fabricado a partir de un material de moldeo de resina de poliamida que tiene una capacidad de soldadura térmica excelente y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico.

10

Técnica antecedente

Las resinas de poliamida se usan como plásticos de ingeniería en amplios campos incluyendo automóviles y partes electrónicas o eléctricas debido a su excelente resistencia al calor, propiedades mecánicas y propiedades eléctricas y similares. En particular, la poliamida 11 y la poliamida 12 tienen una alta resistencia química, resistencia al calor y estabilidad dimensional en el momento de la absorción de agua y hasta ahora se han usado en diversos campos industriales para aplicaciones tales como mangueras, tubos y similares. Sin embargo, en el caso de producir dicha resina de poliamida para aplicaciones tales como mangueras, tubos y similares, la poliamida 11 y la poliamida 12 son insuficientes en la flexibilidad que esas resinas de poliamida poseen originalmente y a menudo se requiere que tengan mayor flexibilidad.

15

20

Como método para impartir esta flexibilidad, es general un método para la combinación de un plastificante que tiene relativamente buena compatibilidad con dicha resina de poliamida en dicha resina de poliamida. Como plastificante, se usan alquilamidas de ácido toluenosulfónico, alquilamidas de ácido bencenosulfónico, ésteres alquílicos de ácido hidroxibenzoico y similares (véase, por ejemplo, los documentos de Patente 1, 2 y 4). Sin embargo, las composiciones de poliamida 11 o poliamida 12 que tienen dicho plastificante combinado en ellas tienen dicho defecto que son notablemente inferiores en resistencia al impacto a bajas temperaturas con respecto a aquellas resinas de poliamida antes de la combinación.

25

30

También, como método para impartir flexibilidad a un artículo moldeado que usa poliamida 11 o poliamida 12 sin perjudicar los comportamientos originales de dicha resina, se conoce un método para laminar un artículo moldeado de poliuretano termoplástico y el artículo moldeado de resina de poliamida anterior. En ese caso, como método de laminado, desde el punto de vista de la productividad, es ventajoso un método de soldadura térmica capaz de lograr un método de co-extrusión o similar. Sin embargo, en general, no puede decirse que la capacidad de soldadura térmica entre una resina de poliamida y un poliuretano termoplástico sea buena, y en particular, en el caso de la combinación de un plastificante en una resina de poliamida, se ha implicado un problema de modo que se reduce la capacidad de soldadura térmica a un poliuretano termoplástico.

35

40

En el documento de Patente 4 se describen laminados termoplásticos que contienen una capa de una composición de moldeo basada en una poliamida y una capa de una composición de moldeo basada en un poliéster modificado.

45

Por otro lado, se sabe que al aumentar una concentración del grupo amino terminal de una resina de poliamida, se mejora la adhesividad a un poliuretano termoplástico (véase el documento de Patente 3). Sin embargo, como se demuestra en los ejemplos comparativos tal y como se describen a continuación, no se mejora la adhesividad a un poliuretano termoplástico solo al aumentar la concentración del grupo amino terminal.

[Documento de Patente] JP-A-62-28341 51
 [Documento de Patente 2] JP-A-1-185362
 [Documento de Patente 3] WO 2004/050363
 [Documento de Patente 4] US 5.362.529 A

50

Divulgación de la invención**Problemas que la invención tiene que resolver**

55

En dichas circunstancias, se ha realizado la presente invención, y un objeto de la misma es proporcionar un laminado que comprende un artículo moldeado de resina de poliamida fabricada a partir un material de moldeo de resina de poliamida y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico.

60

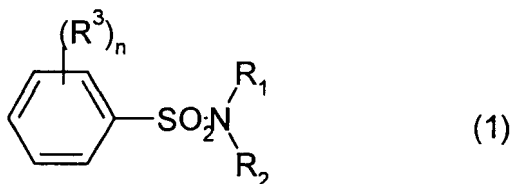
Medios para resolver los problemas

Con el fin de conseguir el objeto anterior, los presentes inventores hicieron investigaciones extensivas e intensivas. Como resultado, se ha descubierto que el objeto anterior puede conseguirse al usar un material de moldeo de resina de poliamida que contiene una resina de poliamida que tiene un gran contenido de un grupo amino terminal y un compuesto aromático que tiene una estructura especificada en una relación prescrita, dando lugar a una realización de la presente invención.

65

Es decir, la presente invención proporciona lo siguiente [1].

[1] Un laminado que comprende un artículo moldeado de resina de poliamida y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico soldados térmicamente entre sí, por lo que el artículo moldeado de resina de poliamida se fabrica a partir de un material de moldeo de soldadura térmica que comprende de 3 a 40 partes en masa de un compuesto (B) representado mediante la siguiente fórmula general (1) basado en 100 partes en masa de una resina de poliamida (A) que tiene una relación molar (grupo amino terminal/grupo carboxilo terminal) de 1 o más:



en la que al menos uno de R¹ y R² representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo el resto un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R³ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; n representa un número entero de 0 a 5; y cuando n es 2 o más, cada R³ puede ser el mismo que o diferente de cualquier otro R³; y por lo que el artículo moldeado de poliuretano termoplástico es un artículo moldeado de poliuretano basado en éter.

Ventajas de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible usar un material de moldeo de resina de poliamida para preparar un artículo moldeado de resina de poliamida que tiene una excelente capacidad de soldadura térmica a artículos moldeados de poliuretano termoplástico y es capaz de proporcionar un laminado que tiene una fuerza adhesiva alta y el laminado anterior.

Mejores formas para llevar a cabo la invención

En primer lugar, se describe el material de moldeo de resina de poliamida usado en la presente invención (de aquí en adelante también referido simplemente como "material de moldeo").

Material de moldeo

El material de moldeo de resina de poliamida usado en la presente invención es un material de moldeo de soldadura térmica con un artículo moldeado de poliuretano termoplástico y es un material que contiene una resina de poliamida (A) y un compuesto (B) representado por la fórmula general anterior (1) y/o la fórmula general (2).

Resina de poliamida (A)

Se requiere que la resina de poliamida (A) que se usa en la presente invención tenga una relación molar (grupo amino terminal/ grupo carboxilo terminal) (de aquí en adelante también referido como "relación molar del grupo terminal") de 1 o más. Cuando esta relación molar es menos de 1, en el caso de la soldadura térmica a un artículo moldeado de poliuretano termoplástico (de aquí en adelante también referido como "TPU"), la fuerza adhesiva es insuficiente de manera que no se consigue el objeto de la presente invención. La relación molar anterior es preferentemente 1,1 o más, más preferentemente 1,5 o más, y aún más preferentemente 2,0 o más.

La resina de poliamida que se usa en la presente invención no está particularmente limitada siempre que la relación molar anterior sea 1 o más. Sin embargo, desde el punto de vista de diversas propiedades físicas, son preferibles la poliamida 11 y poliamida 12 siguientes. A este respecto, las poliamidas 11 y 12 que tienen la relación molar anterior de más de 1 también se denominan como "poliamida 11 rica en grupo amino terminal" y "poliamida 12 rica en grupo amino terminal", respectivamente. También, en el caso de expresar ambas, también pueden llamarse "poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal".

En el caso donde la resina de poliamida que se usa en la presente invención es una poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal, desde el punto de vista de la fuerza adhesiva contra el artículo moldeado de TPU así como desde los puntos de vista de la estabilidad de la masa fundida de la resina de poliamida y la supresión de la generación de un material gel, una concentración del grupo amino terminal es preferentemente de 30 miliequivalentes o más, y más preferentemente de 40 a 80 miliequivalentes por kg de resina de poliamida.

<Poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal>

La poliamida 11 rica en grupo amino terminal que se usa en la presente invención puede obtenerse al polimerizar ácido 11-aminoundecanoico o undecanolactama, mientras que la poliamida 12 rica en grupo amino terminal puede obtenerse al polimerizar ácido 12-aminododecanoico o laurilactama.

También, la poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal puede ser un copolímero compuesto de los respectivos monómeros anteriores como componentes principales (aproximadamente 60% en masa o más). Los ejemplos del componente de copolimerización incluyen lactamas tricíclicas o policíclicas, ácidos amino carboxílicos y sales de nailon compuestas de una diamina y un ácido dicarboxílico.

La poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal se fabrica, por ejemplo, al polimerizar o copolimerizar la materia prima de poliamida anterior en presencia de una amina por un método conocido tal como la polimerización en estado fundido, polimerización en solución, polimerización en fase sólida y similares. Alternativamente, se fabrica, después de la polimerización, al realizar un amasado en estado fundido en presencia de una amina. De esta manera, aunque la amina básicamente se pueda añadir en una etapa arbitraria en el momento de la polimerización o en una etapa arbitraria después de la polimerización y en el momento del amasado en estado fundido, en el caso de tomar en consideración la fuerza adhesiva de la capa intermedia en el laminado, la amina se añade deseablemente en una etapa en el momento de la polimerización.

Los ejemplos de la amina anterior incluyen monoaminas, diaminas y triaminas. También, además de la amina, si se desea, también puede añadirse un ácido carboxílico tal como ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos y similares siempre que la relación molar del grupo terminal no caiga fuera del intervalo anterior.

Los ejemplos preferidos de un equipo de polimerización incluye un reactor de tipo discontinuo, un equipo de polimerización continuo de tipo multi-tanque o de tipo tanque único, un equipo de polimerización continuo tubular, una extrusora de reacción de amasado y similares.

Al igual que la poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal que se usa en la presente invención, desde los puntos de vista de la fuerza adhesiva de la capa intermedia contra el artículo moldeado de TPU, la estabilidad de la masa fundida y la supresión de la generación de un gel, es preferible una poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal fabricada mediante la adición de una diamina en el momento de la polimerización, y además, la diamina anterior es preferentemente al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en diaminas alifáticas y diaminas alicíclicas.

También, siempre que se cumpla el requisito anterior de la relación molar del grupo terminal en la mezcla, no importa si la poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal es una mezcla de dos o más tipos de poliamidas 11 que tienen una concentración del grupo terminal diferente entre ellas o una mezcla de dos o más tipos de poliamidas 12 que tienen una concentración del grupo terminal diferente entre ellas. En ese caso, la concentración del grupo amino terminal o la concentración del grupo carboxilo terminal de la mezcla de poliamida 11 o poliamida 12 se determina mediante la concentración del grupo amino terminal, del grupo carboxilo terminal y la relación de la combinación del constituyente de la poliamida 11 o la poliamida 12. En esa ocasión, se requiere que al menos un tipo de la misma se componga de, como un componente constituyente, la poliamida 11 y/o poliamida 12, que cumple el requisito de que la relación molar (grupo amino terminal)/(grupo carboxilo terminal) es 1 o más.

Una viscosidad relativa (medida de acuerdo con JIS K6920) de la poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal es preferentemente de 1,5 a 3,5, y más preferentemente de 1,8 a 3,0. Cuando la viscosidad relativa anterior es menor que el valor límite inferior anterior, hay una preocupación de que una característica mecánica del laminado obtenido sea insuficiente, mientras que cuando es mayor que el valor límite superior anterior, hay una preocupación de que una presión de extrusión o un par de torsión se vuelva demasiado alto en el momento del moldeado de manera que la fabricación de un laminado se vuelva difícil.

La poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal puede ser un homopolímero, o siempre que no se afecten los efectos de la presente invención, puede ser una mezcla de los copolímeros anteriores o una mezcla (combinación) con otra resina de poliamida u otra resina termoplástica. Un contenido de la poliamida 11/12 rica en grupo amino terminal en la mezcla es preferentemente 60% en masa o más. También, de hecho, puede ser una mezcla de una poliamida 11 rica en grupo amino terminal y una poliamida a 12 rica en grupo amino terminal.

<Resina de combinación>

Los ejemplos de otra resina de poliamida que puede combinarse incluyen homopolímeros tales como policaproamida (nailon 6), polietileno adipamida (nailon 26), politetrametileno adipamida (nailon 46), polihexametilenadipamida (nailon 66), polihexametileno acelamida (nailon 69), polihexametileno sebacamida (nailon 610), polihexametileno undecamida (nailon 611), polihexametileno dodecamida (nailon 612), polihexametileno tereftalamida (nailon 6T), polihexametileno isoftalamida (nylon 6I), polinonametileno dodecamida (nailon 912), polidodecametileno dodecamida (nailon 1012), polidodecametileno dodecamida (nailon 1,212), polimetaxilileno

adipamida (nylon MXD6), polimetilhexametileno terftalamida (TMHT), polibis(4-aminociclohexil)metano dodecamida (nylon PACM12), polibis (3-metil-4-aminociclohexil) metano dodecamida (nylon dimetil PACM12) y similares; y copolímeros usando monómeros de materia prima capaces de fórmalos. También, puede combinarse un elastómero de poliamida.

5 En el caso de la combinación otra de dicha resina de poliamida en la poliamida 11 rica en grupo amino terminal o poliamida 12 rica en grupo amino terminal, se combinan de tal manera que una relación molar (grupo amino terminal/grupo carboxilo terminal) del total de las resinas de poliamida es 1,1 o más, preferentemente 1,5 o más, y más preferentemente 2,0 o más.

10 También, los ejemplos de otra resina termoplástica que puede combinarse incluyen resinas basadas en poliolefina; resinas basadas en poliéster; resinas basadas en poliéter tales como poliacetal, óxido de polifenileno y similares; resinas basadas en polisulfona tales como polisulfona, poliéter sulfona y similares; resinas basadas en politioéter tales como sulfuro de polifenileno, politioéter sulfona y similares; resinas basadas en policetona tales como polieterecetona, polialil éter cetona y similares; resinas basadas en polinitrilo; resinas basadas en polimetacrilato tales como polimetilmetacrilato, polietilmetacrilato y similares; resinas basadas en acetato de polivinilo tales como acetato de polivinilo y similares; resinas basadas en cloruro de polivinilo tales como cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, un copolímero de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, un copolímero de cloruro de vinilideno/metilacrilato y similares; resinas basadas en celulosa tales como acetato de celulosa, butirato de celulosa y similares, resinas basadas en policarbonato tales como policarbonato y similares; resinas basadas en poliimida tales como poliimididas termoplásticas, poliamida-imidas, poliéter imidas y similares; resinas de poliuretano termoplástico; y similares.

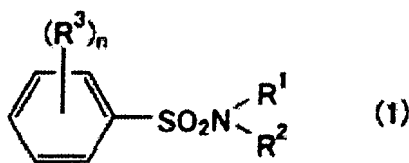
25 Los ejemplos de la resina basadas en poliolefina incluyen polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno, polietileno de peso molecular ultra alto, polipropileno isotáctico, un copolímero de etileno/propileno, un copolímero de etileno/acetato de vinilo, un producto saponificado de copolímero de etileno/acetato de vinilo, un copolímero de etileno/ácido acrílico, un copolímero de etileno/ácido metacrílico, un copolímero de etileno/metilacrilato, un copolímero de etileno/metilmetacrilato, un copolímero de etileno/etilacrilato y similares.

30 Los ejemplos de la resina basada en poliéster incluyen tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, isoftalato de polietileno, tereftalato de polihexileno, un copolímero de PET/PEI, poliarilato, naftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, poliéster de cristal líquido y similares.

35 Los ejemplos de resina basada en polinitrilo incluyen poliacrilonitrilo, polimetacrilonitrilo, un copolímero de acrilonitrilo/estireno, un copolímero de metacrilonitrilo/estireno, un copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno, un copolímero de metacrilonitrilo/estireno/butadieno y similares.

Compuesto (B) representado mediante la fórmula general (1).

40 En el material de moldeo de resina de poliamida para preparar un artículo moldeado de resina de poliamida usado en la presente invención, se usa un derivado amida de ácido aril sulfónico (B) representado mediante la siguiente fórmula general (1) (de aquí en adelante también denominado genéricamente como "compuesto (B)") como un plastificante.



45 (En la fórmula, al menos uno de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo el resto un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R^3 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; n representa un número entero de 0 a 5; y cuando n es 2 o más, cada R^3 puede ser el mismo que o diferente de cualquier otro R^3 .)

50 En la fórmula general (1), el grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono en R^1 y R^2 puede ser cualquiera de entre lineal, ramificado o cíclico. Los ejemplos de los mismos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, diversos grupos butilo, diversos grupos pentilo, diversos grupos hexilo, diversos grupos octilo, diversos grupos decilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclohexilmetilo y similares. Los ejemplos del grupo alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono representados por R^3 incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, diversos grupos butilo y similares.

60 n representa un número entero de 0 a 5; y cuando n es 2 o más, cada R^3 puede ser el mismo que o diferente de cualquier otro R^3 . Al menos uno de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, siendo el resto un átomo hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

En la fórmula general (1), un derivado amida de ácido aril sulfónico en la que R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es un grupo metilo, y n es 0 o 1 es adecuada desde los puntos de vista de un efecto plastificante y capacidad de soldadura térmica al artículo moldeado de TPU. Los ejemplos de dicho derivado amida de ácido aril sulfónico incluyen alquilamidas de ácido bencenosulfónico y alquilamidas de ácido toluenosulfónico.

Los ejemplos de alquilamida de ácido bencenosulfónico incluyen propilamida de ácido bencenosulfónico, butilamida de ácido bencenosulfónico, 2-etilhexilamida de ácido bencenosulfónico y similares; y los ejemplos de la alquilamida de ácido toluenosulfónico incluyen butilamida de ácido o- o p-toluenosulfónico, 2-etilhexilamida de ácido o- o p-toluenosulfónico y similares.

El compuesto anterior (B) puede usarse solo o en combinaciones de dos o más tipos del mismo.

En la presente invención, un contenido del compuesto (B) se selecciona en el intervalo de 3 a 40 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina de poliamida (A). Cuando el contenido anterior es menos de 3 partes en masa, los efectos plastificantes no se muestran sustancialmente, mientras que cuando excede de 40 partes en masa, no solo se reduce la capacidad de soldadura térmica al artículo moldeado de TPU, sino que se reduce la resistencia al impacto a baja temperatura del laminado obtenido, y aumenta una posibilidad de la generación de exudación del plastificante, y por lo tanto, esto no es preferible. Tomando en consideración el efecto plastificante, la capacidad de soldadura térmica al artículo moldeado de TPU, la resistencia al impacto a baja temperatura del laminado, la exudación del plástico y similares, el contenido del compuesto (B) es preferentemente de 5 a 30 partes en masa, y más preferentemente de 5 a 25 partes en masa.

En la presente invención, siempre que los efectos de la presente invención no se perjudiquen, al menos un miembro arbitrario puede seleccionarse adecuadamente entre otros plastificantes conocidos que se usan convencionalmente para las resinas de poliamida y se usan conjuntamente con el compuesto (B).

Los ejemplos de otros plastificantes que pueden usarse incluyen ésteres alquílicos de ácido hidroxibenzoico tales como o- o p-hidroxibenzoato de etilhexilo, o- o p-hidroxibenzoato de hexildecilo, o- o p-hidroxibenzoato de etildecilo, o- o p-hidroxibenzoato de decildodecilo, o- o p-hidroxibenzoato de metilo, o- o p-hidroxibenzoato de butilo, o- o p-hidroxibenzoato de hexil, o- o p-hidroxibenzoato de n-octilo, o- o p-hidroxibenzoato de decilo, o- o p-hidroxibenzoato de dodecilo y similares.

(Componente aditivo arbitrario)

En el material de moldeo de resina de poliamida de la presente invención, además de la resina de poliamida (A) y el compuesto (B), diversos componentes aditivos, por ejemplo, un modificador de impacto, un antioxidante, un absorbente de rayos ultravioleta, un estabilizador de la luz, un agente antiestático, un retardante de llama, un auxiliar retardante de llama, un agente para prevenir el goteo, un agente de desmoldado, un agente de nucleación, un acelerador de la cristalización, un lubricante, un colorante, un pigmento, una carga inorgánica y similares pueden combinarse adecuadamente, si se desea siempre que el objeto de la presente invención no se perjudique.

<Modificador de impacto>

El modificador de impacto es un polímero de caucho que pretende una modificación de la resistencia al impacto y es preferentemente uno que tiene un módulo elástico a la tracción, como se mide de conformidad con ASTM D882, de no más de 500 MPa. Un ejemplo de un dicho modificador de impacto incluye un copolímero basado en (etileno y/o propileno)/ α -olefina; un copolímero basado en (etileno y/o propileno)/(ácido carboxílico α , β -saturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado); un polímero ionómero; un copolímero en bloque basado en un compuesto de vinilo aromático/compuesto de dieno conjugado; un elastómero de poliamida; materiales modificados de los mismos; y similares.

Una cantidad de la combinación de este modificador de impacto es preferentemente de 1 a 35 partes en masa, más preferentemente de 5 a 25 partes en masa, y aún más preferentemente de 7 a 20 partes en masa basado en 100 partes en masa de la resina de poliamida (A). En el caso donde la cantidad de la combinación del modificador de impacto supera las 35 partes en masa, se perjudica una característica mecánica original como el laminado, y por lo tanto, esto no es preferible.

<Antioxidante>

Puede usarse preferentemente un antioxidante basado en fenol y un antioxidante basado en fósforo como el antioxidante.

Los ejemplos del antioxidante basado en fenol incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, trietilen glicol bis[3-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato], 1,6-hexanodiol bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], pentaeritritol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato], octadecil 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato,

1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) benceno, N,N-hexametilen bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinaamida), 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil fosfonato dietil éster, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-β-(3-terc-butil-4-hidrox-5-metilfenil)propioniloxi)etil)2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecano y similares.

5 Los ejemplos del antioxidante basado en fósforo incluyen trifenil fosfito, trisnonilfenil fosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, tridecil fosfito, triocil fosfito, trioctadecil fosfito, didecilmonofenil fosfito, dioctilmonofenil fosfito, diisopropilmonofenil fosfito, monobutildifenil fosfito, monodecildifenil fosfito, monoocildifenil fosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, 2,2-metilen bis (4,6-di-terc-butilfenil)ocil fosfito, bis (nonilfenil)pentaeritritol difosfito, bis (2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, diestearilpentaeritritol difosfito y similares.

Un contenido de dicho antioxidante generalmente es de aproximadamente 0,05 a 3% en masa en base a la cantidad total del material de moldeo.

15 <Absorbente de rayos ultravioleta>

Puede usarse un absorbente de rayos ultravioleta basado en benzotriazol, un absorbente de rayos ultravioleta basado en triazina, una absorbente de rayos ultravioleta basado en benzoxacina, una absorbente de rayos ultravioleta basado en benzofenona y similares como el absorbente de rayos ultravioleta.

20 Los ejemplos del absorbente de rayos ultravioleta basado en benzotriazol incluyen 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3'-(3,4,5,6-tetrahidroftalimidometil)-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-terc-octilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-metil-2'-hidroxifenil)5-clorobenzotriazol, 2,2'-metilbis(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)fenol), 2-(2'-hidroxi-3',5'-bis(α,α-dimetilbencil)fenil-2H-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 5-trifluorometil-2-(2-hidroxi-3-(4-metoxi-α-cumil)-5-terc-butilfenil)-2H-benzotriazol y similares.

Como el absorbente de rayos ultravioleta basado en triazina, se prefiere un material basado en hidroxifeniltriazina, por ejemplo, la marca comercial, TINUVIN 400 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals).

30 Los ejemplos del absorbente de rayos ultravioleta basado en benzoxacina incluyen 2-metil-3,1-benzoxacin-4-ona, 2-butil-3,1-benzoxacin-4-ona, 2-fenil-3,1-benzoxacin-4-ona, 2-(1- o 2-naftil)-3,1-benzoxacin-4-ona, 2-(4-bifanil)-3,1-benzoxacin-4-ona, 2,2'-bis(3,1-benzoxacin-4-ona), 2,2'-p-fenilbis(3,1-benzoxacin-4-ona), 2,2'-m-fenilbis(3,1-benzoxacin-4-ona), 2,2'-(4,4'-difenil)bis(3,1-benzoxacin-4-ona), 2,2'-(2,6- o 1,5-naftalen)bis(3,1-benzoxacin-4-ona), 1,3,5-tris(3,1-benzoxacin-4-on-2-il)benceno y similares.

Los ejemplos del absorbente de rayos ultravioleta basado en benzofenona incluyen 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-2'-carboxibenzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona y similares.

40 Un contenido de dicho absorbente de rayos ultravioleta generalmente es de aproximadamente 0,05 a 3% en masa en base a la cantidad total del material de moldeo.

<Estabilizador de la luz>

45 Los ejemplos de estabilizador de la luz incluyen un estabilizador de la luz basado en amina impedida (HALS). Los ejemplos específicos del mismo incluyen un policondensado de 1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-succinato de dimetilo, poli[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)imino-1,3,5-triazina-2,4-diil] [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino] hexametilen [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino], tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, malonato de bis(1,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butilo, 1,1'-(1,2-etanodiil)bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil/tridecil mezclados)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, un condensado de N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina-2,4-bis[N-butyl-N-(1,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino]-6-cloro-1,3,5-triazina, poli[6-N-morfolil-1,3,5-triazin-2,4-diil] [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametilen[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imida-3, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 1,2-dibromoetano, [N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-2-metil-2-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]propionamida y similares.

Un contenido de dicho estabilizador de la luz generalmente es de aproximadamente 0,1 a 3% en masa en base a la cantidad total del material de moldeo.

60 <Agente antiestático>

Como agente antiestático, por ejemplo, puede usarse un monoglicérido de un ácido graso que tiene de 14 a 30 átomos de carbono, específicamente, monoglicérido de ácido esteárico, monoglicérido de ácido palmítico y similares, un copolímero en bloque de poliéter poliamida y similares.

65

También, puede contenerse una carga para conferir conductividad. Los ejemplos de estas carga para conferir conductividad incluyen polvos de un metal tal como cobre, níquel, plata y similares; fibras de un metal tal como hierro, acero inoxidable y similares; negro de carbón; compuestos inorgánicos de metal obtenidos al recubrir la superficie de óxido de cinc, una perla de vidrio, óxido de titanio o similares mediante la pulverización catódica del metal, de metalización sin electricidad o similares; y similares. De éstos, el negro de carbón es preferible debido a que está presente un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo en la superficie de su partícula, y éste es capaz de mejorar la adhesividad como un grupo adhesivo. A este respecto, ya que la carga de conductividad anterior es susceptible de causar deterioro en la fuerza y la fluidez del material de moldeo en el que éste se combina, es deseable que su contenido sea tan pequeño como sea posible dentro del intervalo donde se obtiene un nivel de conductividad objetivo.

<Retardante de llama>

El retardante de llama que puede usarse en la presente invención no está particularmente limitado, y pueden usarse retardantes de llama inorgánicos y retardantes de llama orgánicos conocidos.

Los ejemplos de los retardantes de llama orgánicos incluyen retardantes de llama que contienen bromo, retardantes de llama que contienen nitrógeno, retardantes de llama que contienen fósforo, retardantes de llama que contienen fósforo-nitrógeno y similares. De estos, los retardantes de llama que contienen nitrógeno, retardantes de llama que contienen fósforo y retardantes de llama que contienen fósforo-nitrógeno, todos los que son un retardante de llama basado en un no halogenado, son adecuados desde el punto de vista de la higiene medioambiental.

Por otro lado, los ejemplos de retardantes de llama inorgánicos incluyen hidróxidos de metal tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, aluminato de calcio y similares; borato de cinc, mezclas de borato de cinc y otra sal de cinc; y similares. De éstos, son adecuados el hidróxido de magnesio y una mezcla de borato de cinc y fosfato de cinc. Dicho retardante de llama inorgánico también puede usarse conjuntamente con el retardante de llama orgánico.

Un contenido del retardante de llama anterior varía dependiendo de su tipo, y es preferentemente de 5 a 40% en masa, y más preferentemente de 10 a 30% en masa desde los puntos de vista de impartir un buen retardo de la llama y suprimir la disminución de otros comportamientos.

<Auxiliar retardante de llama>

Los ejemplos del auxiliar retardante de llama incluyen óxido de antimonio, un polvo de silicón, un vidrio de bajo punto de fusión que tiene un punto de ablandamiento de no más de 800 °C y similares. De éstos, desde el punto de vista de un efecto para mejorar el retardo de la llama, es preferible el óxido de antimonio, y son más preferibles el pentóxido de antimonio y el antimoniato sódico. Un tamaño medio de partícula del auxiliar retardante de llama es preferentemente de 0,05 a 200 µm, y más preferentemente de 0,1 a 100 µm. Además, con el propósito de mejorar la capacidad de dispersión en la resina de poliamida (A), el auxiliar retardante de llama se somete preferentemente a un tratamiento de superficie con un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de titanio, un ácido graso o un derivado del mismo u otro agente de tratamiento de superficie.

Un contenido del auxiliar retardante de llama es preferentemente de 0,1 a 15% en masa, y más preferentemente de 0,5 a 10% en masa desde el punto de vista de un efecto para mejorar el retardo de la llama.

<Agente para prevenir el goteo>

En la presente invención, puede usarse una resina basada en polifluoroolefina como un agente para prevenir el goteo en el momento de la combustión.

La resina basada en polifluoroolefina es generalmente un polímero o un copolímero que contiene una estructura de fluoroetileno, y ejemplos de la misma incluyen un polímero de difluoroetileno, un polímero de tetrafluoroetileno, un copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y un copolímero de tetrafluoroetileno y un monómero basado en etileno libre de flúor.

La resina basada en polifluoroolefina es preferentemente politetrafluoroetileno (PTFE), y su peso molecular promedio es preferentemente 500.000 o más, y más preferentemente de 500.000 a 10.000.000.

A este respecto, entre las resinas basadas en polifluoroolefina, al usar una que tiene capacidad para formar fibrilla, puede impartirse mayores propiedades para prevenir el goteo.

La resina basada en PTFE que tiene capacidad de formación de fibrillas no está particularmente limitada. Los ejemplos de la misma incluyen TEFLÓN 6-J (fabricado por Du Pont. Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd.); POLYFLON D-1, POLYFLON F-103 y POLYFLON F-201 (fabricado por Daikin Industries, Ltd.); CD076 (fabricado por Asahi Glass Fluoropolymers Co. , Ltd.); ALGOFLON F5 (fabricado por Montefluos S.p.A.); POLYFLON MPA, y

POLYFLON FA-100 (fabricado por Daikin Industries, Ltd.); METABLEN A3000 y METABLEN A3700 (fabricado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) que es un politetrafluoroetileno modificado con resina acrílica; y similares.

5 Un contenido de dicha resina basada en polifluoroolefina es preferentemente de 0,05 a 8% en masa, más preferentemente de 0,1 a 5% en masa, y aún más preferentemente de 0,5 a 3% en masa desde los puntos de vista de las propiedades suficientes para prevenir el goteo y la resistencia al impacto y la supresión en la disminución de la apariencia.

<Agente de liberación del molde>

10 Puede usarse un éster de ácido graso superior de un alcohol monohídrico o polihídrico como el agente de liberación del molde. Como tal se prefiere un éster de ácido graso superior, un éster parcial o un éster completo de un alcohol monohídrico o polihídrico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un ácido graso saturado que tiene de 10 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos del éster parcial o el éster completo de un alcohol monohídrico o polihídrico y un
15 ácido graso saturado incluyen monoglicérido de ácido esteárico, monosorbitato de ácido esteárico, monoglicérido de ácido behénico, monoestearato de pentaeritritol, tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de propilenglicol, estearato de estearilo, palmitato de palmitilo, estearato de butilo, laurato de metilo, palmitato de isopropilo, estearato de 2-etilhexilo y similares. De estos, son preferibles el monoglicérido de ácido esteárico y el tetraestearato de pentaeritritol.

20 Un contenido del agente de liberación del molde generalmente es de aproximadamente 0,1 a 5,0% en masa.

(Preparación del material de moldeo)

25 Un método de preparación del material de moldeo usado en la presente invención no está particularmente limitado.

Por ejemplo, el material de moldeo de resina de poliamida usado en la presente invención puede prepararse al adoptar un método en el que la resina de poliamida (A) y el compuesto (B) y diversos componentes aditivos los
30 cuales se usan, si se desea se combinan previamente usando un mezclador tal como un mezclador Henschel, un tambor, un combinador de cinta y similares, y la combinación se carga en una tolva de un extrusor de un tornillo único o de doble tornillo de un extrusor tipo tornillo y similares y se amasa en estado fundido; un método en el que cualquiera de los compuestos respectivos anteriores o una parte de los mismos se combinan previamente, la combinación se carga en una tolva de un extrusor de un solo tornillo o de doble tornillo y se funde en el extrusor, y después de eso, los componentes restantes se cargan desde una zona de estado fundido en el trayecto al extrusor y
35 se amasa la masa fundida; o similar.

El material de moldeo de resina de poliamida así obtenido para preparar el artículo moldeado de resina de poliamida usado en la presente invención es capaz de dar un laminado de un artículo moldeado de poliamida que tiene una excelente capacidad de soldadura térmica a los artículos moldeados de poliuretano termoplástico y que tiene una
40 alta fuerza adhesiva y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico al usar, al igual que la resina de poliamida, una resina de poliamida que tiene una relación molar (grupo amino terminal/grupo carboxilo terminal) de más de 1, especialmente la poliamida 11 y/o poliamida 12 y al añadir un compuesto aromático que tiene una estructura especificada.

45 A continuación, se describe el laminado de la presente invención.

[Laminado]

50 El laminado de la presente invención comprende un artículo moldeado de poliamida obtenido usando el material de moldeo de resina de poliamida de la presente invención y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico térmicamente soldado entre sí. Éste laminado tiene una excelente capacidad de soldadura térmica y tiene una buena fuerza adhesiva.

(Artículo moldeado de poliuretano termoplástico)

55 Un poliuretano termoplástico (TPU) que constituyen el artículo moldeado de poliuretano termoplástico en el laminado de la presente invención es un poliuretano basado en éter. Puede fabricarse al permitir reaccionar un diol y un diisocianato, o un diol, un diisocianato y un prolongador de cadena entre sí. Este TPU puede ser un TPU basado en éter derivado de un diol basado en éter.

60 En el laminado de la presente invención, el uso de un TPU basado en éter usando un diol basado en éter es preferible puesto que en particular, la fuerza adhesiva entre una capa de resina de poliamida y una capa de resina de poliuretano termoplástico es alta.

65

<Diol para el TPU basado en éter>

Los ejemplos de un diol de poliéter que se usa como materia prima del TPU basado en éter incluyen polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, polioxitetrametilenglicol obtenido mediante polimerización por la apertura del anillo del tetrahidrofurano, otros dioles de éter diversos para el poliuretano conocidos y similares.

<Diisocianato para el TPU>

Los ejemplos de un diisocianato que se usa como una materia prima del TPU basado en éter incluyen diisocianatos alifáticos o alicíclicos tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de lisina, diisocianato de ciclohexilmetano, diisocianato de 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexametileno, bis(4-ciclohexil isocianato) de isopropilideno, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de isoforona y similares; diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno, 4,4'-diisocianato difenilmetano, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano, diisocianato de m- o p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 1,5-diisocianato de naftaleno, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno y similares; y similares. De estos, es preferible el diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

<Prolongador de cadena para el TPU>

Un prolongador de cadena que se usa para la fabricación del TPU no está particularmente limitado, y pueden usarse los prolongadores de cadena conocidos que se usan generalmente para la fabricación del TPU. Es preferible usar un compuesto de bajo peso molecular que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos capaces de reaccionar con un grupo isocianato en una molécula del mismo y que tienen un peso molecular de no más de 300.

Los ejemplos del prolongador de cadena incluyen dioles tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(β -hidroxietoxi)benceno, 1,4-ciclohexanodiol, bis-(β -hidroxietil) tereftalato, xililenglicol y similares; diaminas tales como hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, xililendiamina, isoforondiamina, piperazina y derivados de las mismas, fenilendiamina, tolilendiamina, xililendiamina, dihidracida de ácido adípico, dihidracida de ácido isoftálico y similares; aminoalcoholes tales como aminoetil alcohol, aminopropil alcohol y similares; y similares. De estos, son preferibles los dioles alifáticos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, y es más preferible el 1,4-butanodiol.

(Propiedades del laminado)

En el laminado de la presente invención que comprende un artículo moldeado de poliamida y un artículo moldeado de TPU térmicamente soldados entre sí, al contener, como un material de moldeado del artículo moldeado de poliamida, una resina de poliamida que tiene una relación molar (grupo amino terminal/ grupo carboxilo terminal) de más de 1, especialmente en la poliamida 11 y/o la poliamida 12 y al añadir un compuesto aromático que tiene una estructura especificada, puede mejorarse la capacidad de soldadura térmica a todos los artículos moldeados de TPU basados en éter.

En el laminado de la presente invención, otra capa de resina termoplástica puede laminarse adicionalmente en el lado del artículo moldeado de poliamida y/o el lado del artículo moldeado de TPU dependiendo de una aplicación del mismo. Por ejemplo, en el caso de usar el laminado de la presente invención para una manguera para la tubería de un automóvil, es preferible que una capa interna se provea con una capa de resina termoplástica que sea excelente en resistencia química contra las sustancias corrosivas presentes en un carburante, tal como etanol, metanol y similares, y resistencia de barrera contra ellos, por ejemplo, una capa de resina basada en flúor y similares.

Un método para fabricar el laminado de la presente invención mediante soldadura térmica no está particularmente limitado, y pueden adaptarse una soldadura por inyección incluso un método de prensado en caliente, un método de laminación por extrusión, un método de co-extrusión, moldeado insertado y similares, o similares. De estos, preferentemente se adopta un método de co-extrusión. Específicamente, la fusión de los materiales moldeados para formar las capas respectivas, que se amasan y funden en dos o más extrusores de tornillo proporcionado y salen de los puertos de descarga, pasan a través de un troquel provisto en un extremo de cada uno de los extrusores, mientras que entran en contacto entre sí en un estado fundido y son extruidos y moldeados en un laminado.

(Aplicaciones del laminado)

El laminado de la presente invención se usa como diversos artículos moldeados de aplicaciones y formas arbitrarias, tales como partes de automóvil, materiales de ingeniería, materiales industriales, partes eléctricas o electrónicas, partes mecánicas, partes para equipamiento de oficina, artículos de hogar, artículos de deporte (especialmente, suelas de zapatos), partes de zapatos, contenedores, láminas, películas, fibras y otros. Más específicamente, hay ejemplificados tubos o mangueras industriales, tubos o mangueras neumáticas, tubos o mangueras hidráulicas, tubos o mangueras de aerosoles de pintura, tubos o mangueras de tuberías de automóviles y similares. Sobre todo, el laminado de la presente invención es útil como tubo o manguera industrial.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe en más detalle mediante la referencia a los siguientes ejemplos, pero se debe interpretar que la presente invención no está limitada en absoluto a los mismos.

5 A este respecto, las características de las resinas basadas en poliamida obtenidas en respectivos ejemplos y la fuerza adhesiva de los laminados para los ensayos se han medido de acuerdo a los siguientes métodos.

<Método de medición de la concentración del grupo carboxilo terminal>

10 Un matraz de tres bocas de tipo berenjena se cargó con una cantidad prescrita de una resina de poliamida, y tras añadir 40 ml de alcohol bencílico, el matraz se sumergió en un baño de aceite programado a 180 °C en una corriente de gas de nitrógeno. La resina de poliamida se agitó para su disolución mediante un motor de agitación instalado en la parte superior del matraz y se tituló con (1/20) N de hidróxido de potasio (como una solución de etanol del mismo) usando fenoltaleína como indicador. Se determinó una concentración normal del grupo carboxilo terminal de acuerdo con la siguiente expresión.

$$[\text{COOH}] = (\text{Equivalentes de COOH}) / 10^5 \text{ g}$$

20 <Método de medición de la concentración del grupo amino terminal>

Un matraz Erlenmeyer equipado con una llave de paso se cargó con una cantidad prescrita de una resina de poliamida, y tras añadir 40 ml de fenol/metanol como disolvente (relación de volumen: 9/1), el matraz se agitó para su disolución mediante un agitador magnético, seguido de la titulación con (1/20) N de ácido clorhídrico usando azul de timol como indicador. Se determinó una concentración normal del grupo amino terminal de acuerdo con la siguiente expresión.

$$[\text{NH}_2] = (\text{Equivalentes de NH}_2) / 10^5 \text{ g}$$

30 <Método de medición de la viscosidad relativa (η_r) > [0060]

De conformidad con JIS K6920, se disolvió completamente una resina de poliamida en una concentración de 10 g/dm³ en 98% en masa de ácido sulfúrico como disolvente y después se midió a 25 °C usando un viscosímetro de Ubbelohde.

35 Método de medición de la fuerza adhesiva

La fuerza adhesiva se midió a una velocidad de tracción de 50 mm/min en términos de fuerza de pelado usando un medidor de pelado en T (TENSILON 2500, fabricado por Orientec Co., Ltd.).

40 Ejemplo 1

Se cargó un autoclave de 70 l con 20 kg de ω -lauro lactama, 0,5 kg de agua y 49,4 g de isoforondiamina, y se purgó el interior del recipiente de polimerización con nitrógeno. Posteriormente, la temperatura en el recipiente de polimerización se elevó a 260 °C, y se llevó a cabo la polimerización con agitación durante 2 horas mientras se reguló una presión en el recipiente a 3,5 MPa. A partir de ahí, se llevó a cabo el alivio de la presión hasta presión atmosférica durante aproximadamente 2 horas, y posteriormente, la presión se redujo a 0,05 MPa, de este modo se realizó la polimerización a una presión reducida durante 4 horas. Posteriormente, se introdujo nitrógeno en el autoclave, y tras retornar la presión a la presión atmosférica, el polímero resultante se sacó como una hebra desde una boquilla inferior del recipiente de reacción. La hebra se cortó para obtener gránulos, que luego se secaron a presión reducida para obtener una poliamida 12 rica en grupo amino terminal.

La poliamida 12 rica en grupo amino terminal obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,83, una concentración de grupo amino terminal de 35 equivalentes/10⁵ g, una concentración de grupo carboxilo terminal de 21 equivalentes/10⁵ g y una relación (concentración del grupo amino terminal)/(concentración del grupo carboxilo terminal) de 1,67.

Se amasaron en estado fundido 100 partes en masa de los gránulos anteriores de la poliamida 12 rica en grupo amino terminal y 17,6 partes en masa de una amida de ácido N-butilbencenosulfónico (de aquí en adelante denominado como "ABBS") para preparar un material de moldeo de resina de poliamida.

Por otro lado, se usó la marca comercial: ELASTOLLAN ET890, fabricada por BASF Japan Ltd. como el TPU basado en éter.

65

Usando los dos tipos de materiales anteriores, se preparó un laminado para el ensayo que tenía una anchura de 25 mm, una longitud de 120 mm y un espesor de 3,5 mm y que tenía un artículo moldeado de poliamida y un artículo moldeado de TPU basado en éter térmicamente soldados entre sí de acuerdo con el siguiente método y después se midió la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

5

<Preparación del laminado>

(1) Preparación de la lámina de poliamida:

10 Aproximadamente 25 g de los gránulos de la resina de poliamida preparados anteriormente se pusieron en un separador (120 mm x 120 mm, espesor: 1,5 mm). Posteriormente, se colocaron el separador anterior, una placa de metal y una lámina de TEFLÓN (marca registrada, de aquí en adelante la misma) con el fin de tener una configuración de capa de placa de metal / lámina de TEFLÓN / separador / lámina de TEFLÓN / placa de metal, se precalentó a 190 °C durante 2 minutos usando una máquina de prensa de moldeo sin aplicar presión y después se

15 prensó a una presión de 10 kg/cm² a 190 °C durante 2 minutos. A partir de ahí, el resultante se sacó y enfrió durante 2 minutos para conseguir el moldeo.

(2) Preparación de la lámina de TPU (poliuretano termoplástico):

20 Aproximadamente 45 g de los gránulos de TPU se pusieron en un separador (120 mm x 120 mm, espesor: 2 mm). Posteriormente, se colocaron el separador anterior, una placa de metal y una lámina de TEFLÓN con el fin de tener una configuración de capa de placa de metal / lámina de TEFLÓN / separador / lámina de TEFLÓN / placa de metal, se precalentó a 190 °C durante 2 minutos usando una máquina de prensa de moldeo sin aplicar presión y después se prensó a una presión de 10 kg/cm² a 190 °C durante 2 minutos. A partir de ahí, el resultante se sacó y enfrió durante 2 minutos para conseguir el moldeo.

25

(3) Preparación de la lámina laminada:

30 La lámina de poliamida y la lámina de TPU preparadas anteriormente en (1) y (2) se superpusieron en dos capas y se colocaron en un separador de 120 mm x 120 mm y que tenía un espesor: 3,5 mm. Posteriormente, se colocaron el separador anterior, una placa de metal y una lámina de TEFLÓN con el fin de tener una configuración de capa de placa de metal / lámina de TEFLÓN / separador / lámina de TEFLÓN / placa de metal, se precalentó a 210 °C durante 1 minuto usando una máquina de prensa de moldeo sin aplicar presión y después se prensó a una presión de 10 kg/cm² a 210 °C durante 1 minuto. A partir de ahí, el resultante se sacó y enfrió durante 2 minutos para conseguir el moldeo.

35

La lámina laminada obtenida se cortó en una anchura de 25 mm y se usó como una muestra de ensayo para el ensayo de pelado en T.

40 Ejemplo comparativo 1

Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo que no se añadió ABBS, y después se midió la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

45 Ejemplo comparativo 2

Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo que una poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal preparada con el siguiente método se usó como el material de moldeo de resina de poliamida en lugar de la poliamida 12 rica en grupo amino terminal, y a continuación, se midió la fuerza adhesiva.

50 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(Preparación de la poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal)

55 Se cargó un autoclave de 70 l con 20 kg de ω -lauro lactama, 0,5 kg de agua y 28,8 g de ácido estéarico, y se purgó el interior del recipiente de polimerización con nitrógeno. Posteriormente, la temperatura en el recipiente de polimerización se elevó a 260 °C, y se llevó a cabo la polimerización con agitación durante 2 horas mientras se reguló una presión en el recipiente a 3,5 MPa. A partir de ahí, se llevó a cabo alivio de la presión hasta presión atmosférica durante aproximadamente 2 horas, y posteriormente, la presión se redujo a 0,08 MPa, de este modo se realizó la polimerización a una presión reducida durante 4 horas. Posteriormente, se introdujo nitrógeno en el autoclave, y tras retornar la presión a la presión atmosférica, el polímero resultante se sacó como una hebra desde una boquilla inferior del recipiente de reacción. La hebra se cortó para obtener gránulos, que luego se secaron a una presión reducida para obtener una poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal.

60

65 La poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,84, una concentración de grupo amino terminal de 23 equivalentes/10⁵ g, una concentración de grupo carboxilo terminal de 36 equivalentes/10⁵ g y una relación (concentración de grupo amino terminal)/(concentración de grupo carboxilo

terminal) de 0,64.

Ejemplo comparativo 3

5 Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo que en la preparación del material de moldeo de resina de poliamida en el Ejemplo 1, se usó la poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal en lugar de la poliamida 12 rica en grupo amino terminal, y a continuación, se midió la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

10

Tabla 1

| | Composición de la combinación (partes en masa) | | | Evaluación |
|-----------------------|--|---|--------------------|--------------------------------------|
| | Resina de poliamida | | Plastificante | |
| | Poliamida 12 rica en grupo amino terminal | Poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal | ABBS ¹⁾ | Fuerza adhesiva ³⁾ (N/cm) |
| Ejemplo 1 | 100 | - | 17,6 | 175 |
| Ejemplo comparativo 1 | 100 | - | - | 149 |
| Ejemplo comparativo 2 | - | 100 | - | 151 |
| Ejemplo comparativo 3 | - | 100 | 17,6 | 125 |

1) ABBS: Amida de ácido N-butylbencenosulfónico
 3) Fuerza adhesiva: Valores promedio en relación con tres muestras de material equivalente: TPU basado en éter ["ELASTOLLAN ET890", fabricado por BASF Japan Ltd.]

Se interpreta a partir de la Tabla 1 que la fuerza adhesiva del laminado para el ensayo en el ejemplo 1 es marcadamente excelente comparada con la de los Ejemplos comparativos 1 a 3.

15 También, en vista del hecho de que la fuerza adhesiva no es sustancialmente diferente entre el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo comparativo 2, se interpreta que no significa que la concentración del grupo amino terminal de la resina de poliamida influya en la fuerza adhesiva.

Ejemplo 3 (Referencia)

20

Se amasaron 100 partes de masa de poliamida 12 rica en grupo amino terminal y 17,6 partes en masa de ABBS para preparar un material de moldeo de resina de poliamida.

25 Por otro lado, se usó la marca comercial: ELASTOLLAN ET690, fabricada por BASF Japan Ltd. como el TPU basado en éster.

30 Usando los dos tipos de materiales anteriores, se preparó un laminado para el ensayo que tenía un artículo moldeado de poliamida y un artículo moldeado de TPU basado en éster soldados térmicamente entre sí de la misma manera que en el Ejemplo 1 y después se midió la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

35 Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 3, salvo que solo se usó la poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal como el material de moldeo de resina de poliamida, y después se midió la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 6

40 Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 3, salvo que en la preparación del material de moldeo de resina de poliamida en el Ejemplo 3, se usó la poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal en lugar de la poliamida 12 rica en grupo amino terminal, y después se midió la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

45

Tabla 2

| | Composición de la combinación (partes en masa) | | | Evaluación |
|-----------------------|--|---|--------------------|--------------------------------------|
| | Resina de poliamida | | Plastificante | |
| | Poliamida 12 rica en grupo amino terminal | Poliamida 12 rica en grupo carboxilo terminal | ABBS ¹⁾ | Fuerza adhesiva ³⁾ (N/cm) |
| Ejemplo 3 | 100 | - | 17,6 | 91,4 |
| Ejemplo comparativo 5 | - | 100 | - | 25,2 |
| Ejemplo comparativo 6 | - | 100 | 17,6 | 12,5 |

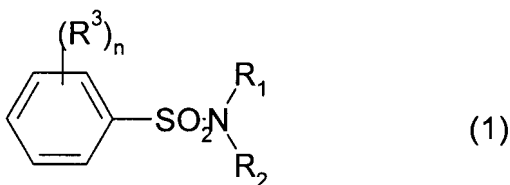
1) ABBS: Amida de ácido N-butilbencenosulfónico
 3) Fuerza adhesiva: Valores promedio en relación con tres muestras de material equivalente: TPU basado en éter ["ELASTOLLAN ET690", fabricado por BASF Japan Ltd.]

Se interpreta a partir de la Tabla 2 que la fuerza adhesiva del laminado para el ensayo en el Ejemplo de referencia 3 es marcadamente excelente comparada con la de los Ejemplos comparativos 5 y 6.

5 A este respecto, como queda claro a partir de la Tabla 1 y la Tabla 2, en el caso donde el material equivalente es un artículo moldeado de TPU basado en éster, la fuerza adhesiva es alta en comparación con la del caso de un artículo moldeado de TPU basado en éster

REIVINDICACIONES

1. Un laminado que comprende un artículo moldeado de resina de poliamida y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico soldados térmicamente entre sí,
 5 por lo que el artículo moldeado de resina de poliamida se fabrica a partir de un material de moldeo de soldadura térmica que comprende de 3 a 40 partes en masa de un compuesto (B) representado mediante la siguiente fórmula general (1) basado en 100 partes en masa de una resina de poliamida (A) que tiene una relación molar (grupo amino terminal/grupo carboxilo terminal) de 1 o más:



10

en el que

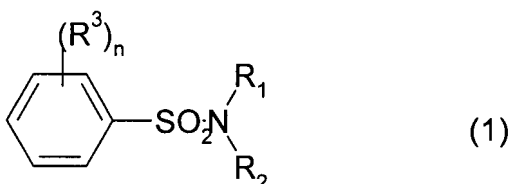
- al menos uno de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo el resto un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R^3 representa un grupo alquilo que
 15 tiene de 1 a 4 átomos de carbono; n representa un número entero de 0 a 5; y cuando n es 2 o más, cada R^3 puede ser el mismo que o diferente de cualquier otro R^3 , y
 por lo que el artículo moldeado de poliuretano termoplástico es un artículo moldeado de poliuretano basado en éter.

2. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de poliamida (A) es poliamida 11 y/o poliamida
 20 12.

3. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que en la fórmula general (1), R^1 es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 es un átomo de hidrógeno; R^3 es un grupo metilo; y n es 0 o 1.

- 25 4. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, que se suelda térmicamente mediante un método de co-extrusión.

5. Uso de un artículo moldeado preparado a partir de un material de moldeo de soldadura térmica que comprende de 3 a 40 partes en masa de un compuesto (B) representado mediante la siguiente fórmula general (1) basado en 100 partes en masa de una resina de poliamida (A) que tiene una relación molar (grupo amino terminal/grupo carboxilo terminal) de 1 o más:
 30



en el que

- al menos uno de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, siendo el resto un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; R^3 representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; n representa un número entero de 0 a 5; y cuando n es 2 o más, cada R^3 puede ser el mismo que o diferente de cualquier otro R^3 ;
 35 para formar un laminado mediante soldadura térmica a un artículo de poliuretano moldeado basado en éter.