

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 107**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 77/00</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/18</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/34</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/20</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/40</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/28</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/134</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/30</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/435</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>C08K 5/10</b>	(2006.01)	<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)		
<b>C08L 77/02</b>	(2006.01)		
<b>B32B 23/08</b>	(2006.01)		
<b>B32B 23/20</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2009** **E 13150458 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016** **EP 2581414**

54 Título: **Material de moldeo de resina de poliamida y laminado que lo usa**

30 Prioridad:

**10.01.2008 JP 2008003210**

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

**03.10.2016**

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 2 585 107 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 que lo usa

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un laminado que comprende un artículo moldeado de resina de poliamida y a un artículo moldeado de poliuretano termoplástico.

**10 Antecedentes en la técnica**

Las resinas de poliamida se usan como plásticos de ingeniería en campos amplios, incluyendo partes de automóviles y eléctricas o electrónicas, 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, alta 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 proporcionar una resina de poliamida para aplicaciones tales como mangueras, tubos y similares, la poliamida 11 y la poliamida 12 son insuficientes en cuanto a flexibilidad respecto a la que poseen originalmente las resinas de poliamida y a menudo se requiere que tengan una mayor flexibilidad.

Como método para conferir esta flexibilidad, es general un método para la mezcla de un plastificante que tiene una compatibilidad relativamente buena con una resina de poliamida en dicha resina de poliamida. Como plastificante, se usan alquilamidas del ácido toluenosulfónico, alquilamidas del ácido bencenosulfónico, ésteres de alquilo del ácido hidroxibenzoico y similares (véanse, por ejemplo, los Documentos de patente 1 y 2). Sin embargo, las composiciones de poliamida 11 o poliamida 12 que tienen dicho plastificante mezclado en ella tienen el defecto de que son notablemente inferiores en la resistencia al impacto a baja temperatura a las resinas de poliamida antes de la mezcla.

También, como método para conferir flexibilidad a un artículo moldeado usando poliamida 11 o poliamida 12 sin perjudicar el comportamiento original de dicha resina, se conoce un método para la laminación de un artículo moldeado de poliuretano termoplástico y el artículo moldeado de la resina de poliamida anterior. En ese caso, como método de laminación, 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 se puede decir 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 mezcla de un plastificante en una resina de poliamida, no estaba involucrado un problema tal que se redujese la capacidad de soldadura térmica a un poliuretano termoplástico.

Por otra parte, se sabe que al aumentar la concentración de grupos amino terminales de una resina de poliamida, se mejora la adhesividad de un poliuretano termoplástico (véase el Documento de Patente 3). Sin embargo, como se demuestra en los ejemplos comparativos tal como se describe más adelante, la adhesividad a un poliuretano termoplástico no se mejora aumentando solo la concentración de grupos amino terminales.

[Documento de Patente 1] JP-A-62-2834151

[Documento de Patente 2] JP-A-1-185362

[Documento de Patente 3] WO 2004/050363

**Divulgación de la invención****Problemas a resolver por la invención**

En tales circunstancias, se ha realizado la presente invención, y un objeto de la misma es proporcionar un material de moldeo de resina de poliamida que tenga una capacidad de soldadura térmica excelente a artículos moldeados de poliuretano termoplástico y un laminado usando dicha resina.

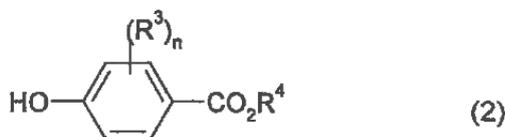
**Medios para resolver los problemas**

Con el fin de lograr el objeto anterior, los presentes inventores realizaron investigaciones extensivas e intensivas. Como resultado, se ha encontrado que el objeto anterior se puede lograr mediante el uso de un material de moldeo de resina de poliamida que contiene una resina de poliamida que tiene un gran contenido de grupos amino terminales y un compuesto aromático que tiene una estructura específica en una relación prescrita, dando lugar a la realización de la presente invención.

Es decir, la presente invención proporciona lo siguiente:

[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 está fabricado

de un material de moldeo por soldadura térmica que comprende de 3 a 40 partes en peso de un compuesto (B) representado por la siguiente fórmula general (2) en base a 100 partes en peso de una resina de poliamida (A) que tienen una relación molar (grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales) de 1 o superior:



5

en la que

$\text{R}^3$  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 superior, cada  $\text{R}^3$  puede ser igual o diferente de cada uno de los demás  $\text{R}^3$ ; y

10  $\text{R}^4$  representa un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y puede contener al menos un grupo seleccionado entre un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno;

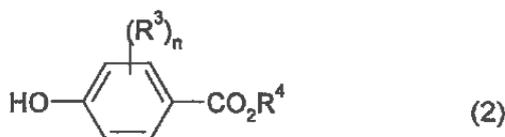
por lo que el artículo moldeado de poliuretano termoplástico es un artículo moldeado de poliuretano a base de éter.

[2] El laminado que se ha expuesto anteriormente en [1] en el que la resina de poliamida (A) es poliamida 11 y/o poliamida 12.

15 [3] El laminado que se ha expuesto anteriormente en [1] o [2], en el que en la fórmula general (2),  $\text{R}^4$  es un grupo alquilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; y n es 0.

[4] El laminado que se ha expuesto anteriormente en cualquiera de [1] a [3], que está soldado térmicamente por un método de co-extrusión.

20 [5] El uso de un material de moldeo por soldadura térmica que comprende de 3 a 40 partes en peso de un compuesto (B) representado por la siguiente fórmula general (2) en base a 100 partes en peso de una resina de poliamida (A) que tiene una relación molar (grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales) de 1 o superior:



en la que

25  $\text{R}^3$  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 superior, cada  $\text{R}^3$  puede ser igual o diferente de cada uno de los demás  $\text{R}^3$ ; y

$\text{R}^4$  representa un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y puede contener al menos un grupo seleccionado de un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno; para la preparación de un laminado por soldadura térmica de un artículo moldeado preparado a partir del material de moldeo por soldadura térmica a un artículo moldeado preparado a partir de un poliuretano en base a éter.

30

### Ventajas de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar un laminado que comprende un material de moldeo de resina de poliamida y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico y que tiene una alta fuerza adhesiva.

35

### Mejores modos de llevar a cabo la invención

En primer lugar, se describe el material de moldeo de resina de poliamida en el laminado de la presente invención (en lo sucesivo también denominado simplemente como "material de moldeo").

40

### Material de moldeo

El material de moldeo de resina de poliamida usado en el laminado de la presente invención es un material de moldeo por 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 (2).

45

### Resina de poliamida (A)

Se requiere que la resina de poliamida (A) que se usa en la presente invención tenga una relación molar (grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales) (en adelante también denominada como "relación molar de grupos terminales") de 1 o superior. Cuando esta relación molar es menor que 1, en el caso de la soldadura térmica a un artículo moldeado de poliuretano termoplástico (en adelante también denominado como "PUT"), la fuerza adhesiva es insuficiente para que se alcance el objeto de la presente invención. La relación molar anterior preferentemente es de 1,1 o superior, más preferentemente de 1,5 o superior, y aún más preferentemente de 2,0 o superior.

55

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

En el caso en el que la resina de poliamida que se usa en la presente invención sea una poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales, desde el punto de vista de la fuerza adhesiva contra el artículo de PUT de moldeo, así como desde el punto de vista de la estabilidad de fusión de la resina de poliamida y la supresión de la generación de un material de gel, preferentemente la concentración de grupos amino terminales es de 30 miliequivalentes o superior, y más preferentemente de 40 a 80 miliequivalentes por kg de la resina de poliamida.

<Poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales>

La poliamida 11 rica en grupos amino terminales que se usa en la presente invención se puede obtener por polimerización del ácido 11-aminoundecanoico o undecanolactama, mientras que la poliamida 12 rica en grupos amino terminales se puede obtener por polimerización del ácido 12-aminododecanoico o lauro lactama.

Además, la poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales puede ser un copolímero compuesto de los respectivos monómeros anteriores como componentes principales (aproximadamente el 60 % en peso o superior). Ejemplos del componente de copolimerización incluyen lactamas tricíclicas o policíclicas, ácidos aminocarboxílicos y sales de nailon compuestas de una diamina y un ácido dicarboxílico.

La poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales se fabrica, por ejemplo, por polimerización o copolimerización de la materia prima de poliamida anterior en presencia de una amina por un método conocido tal como polimerización en estado fundido, polimerización en solución, polimerización en fase sólida y similares. Como alternativa, se fabrica, después de la polimerización, realizando amasado en estado fundido en presencia de una amina. De esta manera, aunque la amina se puede añadir básicamente en una etapa arbitraria en el momento de la polimerización o en una etapa arbitraria después de la polimerización y en el momento de amasado en estado fundido, en el caso de tener 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.

Ejemplos de la amina anterior incluyen monoaminas, diaminas y triaminas. Además de la amina, si se desea, también se puede añadir un ácido carboxílico tal como ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos y similares en la medida en que la relación molar del grupo terminal no caiga fuera del intervalo anterior.

Los ejemplos preferidos de un aparato de polimerización incluyen un reactor de tipo discontinuo, un aparato de polimerización continua de tipo tanque único o de tipo multi-tanque, un aparato de polimerización continua tubular, una extrusora de reacción de amasado y similares.

En cuanto a la poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales que se usa en la presente invención, desde el punto de vista de la fuerza adhesiva de la capa intermedia contra el artículo de PUT de moldeo, es preferible la estabilidad en estado fundido y la supresión de la generación de un gel, una poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales fabricada por la adición de una diamina en el momento de la polimerización, y además, la diamina anterior preferentemente es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en diaminas alifáticas y diaminas alicíclicas.

Además, en la medida en que se cumple el requisito anterior de la relación molar de grupos terminales en la mezcla, no importa si la poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales es una mezcla de dos o más tipos de poliamidas 11 que tienen una concentración de grupos terminales diferente entre sí o una mezcla de dos o más tipos de poliamidas 12 que tienen una concentración de grupos terminales diferentes entre sí. En ese caso, la concentración de grupos amino terminales o la concentración de grupos carboxilo terminales de la mezcla de poliamida 11 o poliamida 12 se determina por los grupos amino terminales, la concentración de grupos carboxilo terminales y la relación de mezcla de la poliamida 11 o poliamida 12 constituyentes. En esa ocasión, se requiere que al menos un tipo de la misma esté compuesta, como componente constituyente, de la poliamida 11 y/o poliamida 12 que cumple el requisito de que la relación molar (grupos amino terminales)/(grupos carboxilo terminales) sea de 1 o superior.

Una viscosidad relativa (medida de acuerdo con la norma JIS K6920) de la poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales preferentemente es 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, existe la preocupación de que una característica mecánica del laminado obtenido sea insuficiente, mientras que cuando es mayor que el valor límite superior anterior, existe la preocupación de que la presión de extrusión o el par de torsión sea demasiado alto en el momento del moldeo de manera que se haga difícil la fabricación de un laminado.

La poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales puede ser un homopolímero, o en la medida en que los efectos de la presente invención no se vean afectados, puede ser una mezcla de los copolímeros anteriores o una mezcla (mezcla) con otra resina de poliamida u otra resina termoplástica. Un contenido de la poliamida 11/12 rica en grupos amino terminales en la mezcla preferentemente es del 60 % en peso o superior. Además, como cuestión de rutina,

5 puede ser una mezcla de una poliamida 11 rica en grupos amino terminales y una poliamida 12 rica en grupos amino terminales.

<Resina de mezcla>

10 Ejemplos de otra resina de poliamida que se pueden mezclar incluyen homopolímeros tales como policaproamida (nailon 6), adipamida de polietileno (nailon 26), adipamida de tetrametileno (nailon 46), adipamida de polihexametileno (nailon 66), azelamida de polihexametileno (nailon 69), sebacamida de polihexametileno (nailon 610), undecamida de polihexametileno (nailon 611), dodecamida de polihexametileno (nailon 612), tereftalamida de polihexametileno (nailon 6T), isoftalamida de polihexametileno (nailon 6I), dodecamida de polinonametileno (nailon 912), dodecamida de polidodecametileno (nailon 1212), adipamida de polimetaxilileno (nailon MXD6), tereftalamida de politrimetilhexametileno (TMHT), dodecamida de polibis (4-aminociclohexil)metano (nailon PACM12), dodecamida de polibis (3-metil-4-aminociclohexil)metano (dimetil nailon PACM12) y similares; y copolímeros usando monómeros de las materias primas capaces de formarlos. Además, se puede mezclar un elastómero de poliamida.

20 En el caso de la mezcla de cualquier otra resina de poliamida en la poliamida 11 rica en grupos amino terminales o la poliamida 12 rica en grupos amino terminales, se mezcla de tal manera que la relación molar (grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales) de la totalidad de las resinas de poliamida es de 1,1 o superior, preferentemente de 1,5 o superior, y más preferentemente de 2,0 o superior.

25 Además, ejemplos de otra resina termoplástica que se pueden mezclar incluyen resinas a base de poliolefina; resinas a base de poliéster; resinas a base de poliéter, tales como poliactal, óxido de polifenileno y similares; resinas a base de polisulfona tal como polisulfona, poliéter sulfona y similares; resinas a base de politioéter tal como sulfuro de polifenileno, politioéter sulfona y similares; resinas a base de policetona como poliéter étercetona, polialil étercetona y similares; resinas a base de polinitrilo; resinas a base de polimetacrilato tales como polimetacrilato de metilo, metacrilato de polietilo y similares; resinas a base de acetato de polivinilo tales como acetato de polivinilo y similares; resinas a base de 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/acrilato de metilo y similares; resinas a base de celulosa tales como acetato de celulosa, butirato de celulosa y similares; resinas a base de policarbonato tales como policarbonato y similares; resinas a base de poliiimida tales como poliiimidas termoplásticas, poliamida-imidas, polieterimidas y similares; resinas de poliuretano termoplástico; y similares.

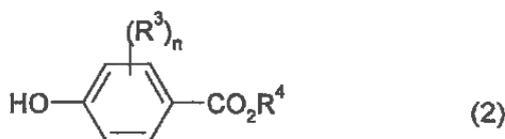
40 Los ejemplos de la resina a base de poliolefina incluyen polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de peso molecular ultra alto, polipropileno isotáctico, un copolímero de etileno/propileno, un copolímero de etileno/acetato de vinilo, un producto saponificado de copolímero de etileno/acetato de vinilo, un copolímero de etileno/ácido acrílico, un copolímero de etileno/ácido metacrílico, un copolímero de etileno/acrilato de metilo, un copolímero de etileno/metacrilato de metilo, un copolímero de etileno/acrilato de etilo y similares.

45 Los ejemplos de la resina a base de poliéster incluyen tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, isoftalato de polietileno, tereftalato de hexileno, un copolímero de PET/PEI, poliarilato, naftalato de polibutileno, naftalato de polietileno, poliéster de cristal líquido y similares.

50 Los ejemplos de la resina a base de 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 por la fórmula general (2)]

55 En el material de moldeo de resina de poliamida de la presente invención, se usa como plastificante un éster del ácido hidroxibenzoico representado por la siguiente fórmula general (2) o un derivado del mismo (en adelante genéricamente denominado como "compuesto (B)")



60 (En la fórmula,  $\text{R}^3$  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 superior, cada  $\text{R}^3$  puede ser igual o diferente de cualquier otro  $\text{R}^3$ ; y  $\text{R}^4$  representa un

grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y puede contener al menos un grupo seleccionado de un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno).

5 En la fórmula general (2), el grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono representados por  $R^3$  incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, varios grupos butilo y similares.

n representa un número entero de 0 a 5; y cuando n es 2 o superior, cada  $R^3$  puede ser igual o diferente de cada uno de los demás  $R^3$ .

10 En la fórmula general (2),  $R^4$  representa un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono. El grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede ser lineal o ramificado. Sus ejemplos incluyen varios grupos butilo, varios grupos pentilo, varios grupos hexilo, un grupo 2-etilhexilo, varios grupos octilo, varios grupos decilo, varios grupos dodecilo, varios grupos tetradecilo, un grupo 2-etildecilo, varios grupos cetilo, varios grupos octadecilo, un grupo ciclohexilmetilo y similares.

15 Los ejemplos del éster del ácido hidroxibenzoico incluyen p-hidroxibenzoato de 2-etilhexilo, p-hidroxibenzoato de 2-etildecilo, p-hidroxibenzoato de 2-hexildecilo y similares.

20 Además, el grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono representado por  $R^4$  puede contener al menos un grupo seleccionado entre un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno. Por ejemplo, puede ser - $(OCH_2CH_2)_2-O$ -(grupo 2-etilhexilo) o similares.

El compuesto (B) anterior se puede usar solo o en combinaciones de dos o más tipos de los mismos.

25 En la presente invención, un contenido del compuesto (B) se selecciona dentro del intervalo de 3 a 40 partes en peso en base a 100 partes en peso de la resina de poliamida (A). Cuando el contenido anterior es inferior a 3 partes en peso, sustancialmente no se muestra el efecto plastificante, mientras que cuando excede de 40 partes en peso, no solo se reduce la capacidad de soldadura térmica para el artículo moldeado de PUT, sino que se reduce la resistencia al impacto a baja temperatura del laminado obtenido, y se incrementa la posibilidad de generar sangrado del plastificante, y por lo tanto, no es preferible. Teniendo en consideración el efecto plastificante, la capacidad de soldadura térmica al artículo moldeado de PUT, la resistencia al impacto a baja temperatura del material laminado, el sangrado del plastificante y similares, el contenido del compuesto (B) preferentemente es de 5 a 30 partes en peso, y más preferentemente de 5 a 25 partes en peso.

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

40 Ejemplos de otros plastificantes que se pueden usar incluyen ésteres de alquilo del ácido hidroxibenzoico 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 hexilo, o- o p-hidroxibenzoato de n-octilo, o- o p-hidroxibenzoato de decilo, o- o p-hidroxibenzoato de dodecilo y similares.

45 (Componente aditivo arbitrario)

50 En el material de moldeo de resina de poliamida de la presente invención, además de la resina de poliamida (A) y el compuesto (B), si se desea se pueden mezclar adecuadamente varios 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 la llama, un aditivo retardante de la llama, un agente para prevenir el goteo, un agente de desmoldeo, un agente de nucleación, un acelerador de la cristalización, un lubricante, un colorante, un pigmento, una carga inorgánica y similares, en la medida en que el objeto de la presente invención no se vea afectado.

<Modificador de impacto>

55 El modificador de impacto es un polímero de caucho para modificar la resistencia al impacto y preferentemente es uno que tiene un módulo de elasticidad a la tracción, medido de conformidad con la norma ASTM D882, no superior a 500 MPa. Ejemplos de dicho modificador de impacto incluyen un copolímero a base de (etileno y/o propileno)/ $\alpha$ -olefina; un copolímero a base de (etileno y/o propileno)/(ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o éster de un ácido carboxílico insaturado); un polímero ionómero; un copolímero de bloque a base de compuesto de vinilo aromático/compuesto de dieno conjugado; un elastómero de poliamida; sus materiales modificados; y similares.

65 La cantidad de mezcla de este modificador de impacto preferentemente es de 1 a 35 partes en peso, más preferentemente de 5 a 25 partes en peso, y aún más preferentemente de 7 a 20 partes en peso en base a 100 partes en peso de la resina de poliamida (A). En caso de que la cantidad de mezcla del modificador de impacto supere las 35 partes en peso, se deteriora una característica mecánica original del laminado, y por lo tanto, no es

preferible.

<Antioxidante>

- 5 Preferentemente como antioxidante se puede usar un antioxidante a base de fenol y un antioxidante a base de fósforo.

10 Ejemplos del antioxidante a base de fenol incluyen 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, bis [3-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil) propionato] de trietilenglicol, bis [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato] de 1,6-hexanodiol, tetraquis [3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato] de pentaeritritol, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato de octadecilo, 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-hidroxi-hidrocinnamida), éster de dietilo de fosfonato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo, isocianurato de tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo), 3,9-bis{1,1-dimetil-2-[β-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo]etil}-2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecano y similares.

15 Ejemplos del antioxidante a base de fósforo incluyen fosfito de trifenilo, fosfito de trisonilfenilo, fosfito de tris (2,4-di-terc-butilfenilo), fosfito de tridecilo, fosfito de trioctilo, fosfito de trioctadecilo, fosfito de didecilmonofenilo, fosfito de dioctilmonofenilo, fosfito de diisopropilmonofenilo, fosfito de monobutildifenilo, fosfito de monodecildifenilo, fosfito de monoocildifenilo, difosfito de bis (2,6-di-terc-butil-4-metilfenil) pentaeritritol, fosfito de 2,2-metilenbis (4,6-di-terc-butilfenil) octilo, difosfito de bis (nonilfenil) pentaeritritol, difosfito de bis (2,4-di-terc-butilfenil) pentaeritritol, difosfito de diestearilpentaeritritol y similares.

25 El contenido de dicho antioxidante por lo general es de aproximadamente el 0,05 al 3 % en peso en base a la cantidad total de material de moldeo.

<Absorbente de rayos ultravioleta>

30 Como absorbente de rayos ultravioleta se puede usar un absorbente de rayos ultravioleta a base de benzotriazol, un absorbente de rayos ultravioleta a base de triazina, un absorbente de rayos ultravioleta a base de benzoxazina, un absorbente de rayos ultravioleta a base de benzofenona y similares.

35 Los ejemplos del absorbente de rayos ultravioleta a base de 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'-metilenbis (4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-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.

40 En cuanto al absorbente de rayos ultravioleta a base de triazina, es preferible un material a base de hidroxifeniltriazina, por ejemplo, uno con el nombre comercial, TINUVIN 400 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals).

45 Los ejemplos del absorbente de rayos ultravioleta a base de benzoxazina incluyen 2-metil-3,1-benzoxazin-4-ona, 2-butil-3,1-benzoxazin-4-ona, 2-fenil-3,1-benzoxazin-4-ona, 2-(1- o 2-naftil)-3,1-benzoxazin-4-ona, 2-(4-bifenil)-3,1-benzoxazin-4-ona, 2,2'-bis(3,1-benzoxazin-4-ona), 2,2'-p-fenilenbis(3,1-benzoxazin-4-ona), 2,2'-m-fenilenbis (3,1-benzoxazin-4-ona), 2,2'-(4,4'-difenil) bis (3,1-benzoxazin-4-ona), 2,2'-(2,6- o 1,5-naftalen) bis (3,1-benzoxazin-4-ona), 1,3,5-tris (3,1-benzoxazin-4-en-2-il) benceno y similares.

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

55 El contenido de dicho absorbente de rayos ultravioleta por lo general es de aproximadamente el 0,05 al 3 % en peso en base a la cantidad total de material de moldeo.

<Estabilizador frente a la luz>

60 Los ejemplos del estabilizador frente a la luz incluyen un estabilizador frente a la luz a base de amina impedida (HALS). Sus ejemplos específicos incluyen un succinato de dimetil-1-(2-hidroxi)etil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina policondensado, poli [6-(1,1,3,3-tetrametil-butil) imino-1,3,5-triazina-2,4-diil] [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imino] hexametileno [(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), 1,2,3,4-butanotetracarboxilato de (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo/tridecilo mixtos), un condensado de N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamin-2,4-bis[N-butil-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] hexametileno [(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) imida], un condensado de N,N'-bis (2,2,6,6-tetrametil-4-

piparidil) hexametildiamina 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.

5 El contenido de dicho estabilizador frente a la luz por lo general es de aproximadamente el 0,1 al 3 % en peso en base a la cantidad total de material de moldeo.

<Agente antiestático>

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

15 Además, puede contener una carga que confiere conductividad. Ejemplos de esta carga que confiere 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 humo; compuestos inorgánicos metálicos obtenidos mediante el recubrimiento de la superficie de óxido de zinc, una perla de vidrio, óxido de titanio o similares por medio de pulverización catódica de metal, chapado no electrolítico o similares; y similares. De estos, es preferible el negro de humo porque en la superficie de sus partículas hay presente un grupo hidroxilo o un grupo carboxilo, y esto permite mejorar la adhesividad como grupo adhesivo. A este respecto, ya que la carga conductora anterior es susceptible de causar deterioro de la resistencia y la fluidez del material de moldeo en el que este se mezcla, es deseable que su contenido sea tan bajo como sea posible dentro del intervalo en el que se obtiene un nivel de conductividad específica.

<Retardante de la llama>

25 El retardante de la llama que se puede usar en la presente invención no está limitado en particular, y se pueden usar retardantes de la llama orgánicos y retardantes de la llama inorgánicos conocidos.

30 Ejemplos del retardante de la llama orgánico incluyen retardantes de la llama que contienen bromo, retardantes de la llama que contienen nitrógeno, retardantes de la llama que contienen fósforo, retardantes de la llama que contienen nitrógeno-fósforo y similares. De estos, los retardantes de la llama que contienen nitrógeno, retardantes de la llama que contienen fósforo y retardantes de la llama que contienen nitrógeno-fósforo, todos los cuales son un retardante de la llama a base de compuestos que no contienen halógeno, son adecuados desde el punto de vista de la higiene medioambiental.

35 Por otra parte, ejemplos del retardante de la llama inorgánico incluyen hidróxidos metálicos tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, aluminato de calcio y similares; borato de zinc; mezclas de borato de zinc y otra sal de zinc; y similares. De estos, son adecuados el hidróxido de magnesio y una mezcla de borato de zinc y fosfato de zinc. Dicho retardante de la llama inorgánico también se puede usar junto con el retardante de la llama orgánico.

40 El contenido del retardante de la llama anterior varía dependiendo de su tipo, y preferentemente es del 5 al 40 % en peso, y más preferentemente del 10 al 30 % en peso desde el punto de vista de conferir una buena resistencia a la llama y la supresión de una disminución de otros comportamientos.

45 <Adyuvante retardante de la llama>

50 Ejemplos del adyuvante retardante de la llama incluyen óxido de antimonio, un polvo de silicona, un vidrio de bajo punto de fusión que tiene un punto de ablandamiento no superior a 800 °C y similares. De éstos, desde el punto de vista de un efecto para mejorar la resistencia a la llama, es preferible el óxido de antimonio, y son más preferibles el pentóxido de antimonio y antimoniato de sodio. El tamaño medio de partícula del adyuvante retardante de la llama preferentemente es de 0,05 a 200 µm, y más preferentemente de 0,1 a 100 µm. Además, con el fin de mejorar la dispersabilidad en la resina de poliamida (A), el adyuvante retardante de la llama preferentemente se somete a un tratamiento superficial con un agente de acoplamiento de silano, un agente de acoplamiento de titanio, un ácido graso o uno de sus derivados u otro agente de tratamiento superficial.

55 El contenido del adyuvante retardante de la llama preferentemente es del 0,1 al 15 % en peso, y más preferentemente del 0,5 al 10 % en peso desde el punto de vista de un efecto para mejorar la resistencia a la llama.

60 <Agente para prevenir el goteo>

En la presente invención, se puede usar una resina a base de polifluoroolefina como agente para prevenir el goteo en el momento de la combustión.

65 La resina a base de polifluoroolefina generalmente es un polímero o copolímero que contiene una estructura de fluoroetileno, y sus ejemplos incluyen un polímero de difluoroetileno, un polímero de tetrafluoroetileno, un copolímero

de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno y un copolímero de tetrafluoroetileno y un monómero a base de etileno libre de flúor.

5 La resina a base de polifluoroolefina preferentemente es politetrafluoroetileno (PTFE), y su peso molecular medio preferentemente es de 500.000 o superior, y más preferentemente de 500.000 a 10.000.000.

A este respecto, entre las resinas a base de polifluoroolefina, usando una que tenga capacidad de formación de fibrillas, se pueden conferir propiedades superiores para la prevención del goteo.

10 La resina a base de PTFE que tiene la capacidad de formación de fibrillas no está particularmente limitada. Sus ejemplos incluyen TEFLON 6-J (fabricado por Du Pont Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd.); POLYFLON D-1, POLYFLON F-103 y POLYFLON F-201 (fabricados por Daikin Industries, Ltd.); CDO76 (fabricado por Asahi Glass Fluoropolymers Co., Ltd.); ALGOFLOF F5 (fabricado por Montefluos S.p.A.); POLYFLON MPA, y POLYFLON FA-100 (fabricados por Daikin Industries, Ltd.); METABLEN A3000 y METABLEN A3700 (fabricados por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), que son un politetrafluoroetileno modificado con resina acrílica; y similares.

15 El contenido de dicha resina a base de polifluoroolefina preferentemente es del 0,05 al 8 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, y aún más preferentemente del 0,5 al 3 % en peso desde el punto de vista de unas propiedades suficientes para la prevención del goteo y resistencia al impacto y la supresión de la pérdida de la apariencia.

<Agente de desmoldeo>

25 Como agente de desmoldeo se puede usar un éster del ácido graso superior de un alcohol mono o polihídrico. Como dicho éster de ácido graso superior, es preferible un éster parcial o un éster completo de un alcohol mono 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. Ejemplos del éster parcial o éster completo de un alcohol monohídrico o polihídrico y un ácido graso saturado incluyen monoglicérido del ácido esteárico, monosorbitato de ácido esteárico, monoglicérido del ácido behénico, monoestearato de pentaeritritol, tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de propilenglicol, estearato de 30 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 del ácido esteárico y tetraestearato de pentaeritritol.

El contenido del agente de desmoldeo normalmente es de aproximadamente el 0,1 al 5,0 % en peso.

35 (Preparación del material de moldeo)

El método de preparación del material de moldeo no está limitado en particular.

40 Por ejemplo, el material de moldeo de resina de poliamida se puede preparar adoptando un método en el que la resina de poliamida (A) y el compuesto (B) y varios componentes aditivos que se usan, si se desea se mezclan previamente usando un mezclador tal como un mezclador Henschel, un vaso, un mezclador de cinta y similares, y la mezcla se carga en una tolva de una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo de una extrusora de tipo de tornillo y similares, y se amasa en estado fundido; un método en el que cualquiera de los respectivos componentes anteriores o una parte de los mismos se mezclan previamente, la mezcla se carga en una tolva de una extrusora de 45 un solo tornillo o de doble tornillo y se funde en la extrusora, y después de ello, se cargan los componentes restantes procedentes de una zona de fusión en el camino de la extrusora y el amasado en estado fundido; o similar.

50 El material de moldeo de resina de poliamida obtenido de este modo puede 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 tienen una fuerza adhesiva alta y un artículo moldeado de poliuretano termoplástico usando, como resina de poliamida, una resina de poliamida que tiene una relación molar (grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales) superior a 1, especialmente poliamida 11 y/o poliamida 12 y la adición de un compuesto aromático que tiene una estructura específica.

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

[Laminado]

60 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 soldados térmicamente entre sí. Este laminado tiene una excelente capacidad de soldadura térmica y tiene una buena fuerza adhesiva.

(Artículo de moldeo de poliuretano termoplástico)

Un poliuretano termoplástico (PUT) que constituye el artículo moldeado de poliuretano termoplástico en el laminado de la presente invención se puede fabricar permitiendo que un diol y un diisocianato, o un diol, un diisocianato y un extensor de cadena reaccionen entre sí. Este PUT se puede considerar un PUT a base de éster usando un éster a base de diol y un PUT a base de éter usando un éter a base de diol.

En el laminado de la presente invención, se usan un PUT a base de éter porque, en particular, la fuerza de adhesión entre una capa de la resina de poliamida y una capa de resina de poliuretano termoplástico es alta.

<Diol para PUT a base de éter>

Los ejemplos de un poliéter diol que se usa como materia prima del PUT a base de éter incluyen polioxietilenglicol, polioxipropilenglicol, polioxitetrametilenglicol obtenido por polimerización con apertura del anillo de tetrahidrofurano, otros diversos éterdioles conocidos para el poliuretano y similares.

<Diisocianato para PUT>

Ejemplos de un diisocianato que se usa como materia prima del PUT a base de 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, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de m- o p-fenileno, clorofenilen-2,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno y similares; y similares. De estos, es preferible el diisocianato de 4,4'-difenilmetano.

<Extensor de cadena para PUT>

El extensor de cadena que se usa para la fabricación de PUT no está limitado en particular, y se pueden usar extensores de cadena conocidos que se usan generalmente para la fabricación de PUT. 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 tiene un peso molecular no superior a 300.

Ejemplos del extensor de cadena incluyen dioles tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis (β-hidroxietoxi) benceno, 1,4-ciclohexanodiol, tereftalato de bis-(β-hidroxietilo), xililenglicol y similares; diaminas tales como hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, xililendiamina, isoforondiamina, piperazina y sus derivados, fenilendiamina, tolilendiamina, xilenodiamina, dihidrazida del ácido adípico, dihidrazida del 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 de laminado)

En el laminado de la presente invención que comprende un artículo moldeado de poliamida y un artículo moldeado de PUT soldados térmicamente entre sí, al contener, como material de moldeo del artículo moldeado de poliamida, una resina de poliamida que tiene una relación molar (grupos amino terminales/grupos carboxilo terminales) superior a 1, especialmente de poliamida 11 y/o poliamida 12 y la adición de un compuesto aromático que tiene una estructura específica, se puede mejorar la capacidad de soldadura térmica a todos los artículos moldeados de PUT a base de éter.

En el laminado de la presente invención, adicionalmente se puede laminar otra capa de resina termoplástica sobre el lado del artículo moldeado de poliamida y/o el lado del artículo moldeado de PUT dependiendo de su aplicación. Por ejemplo, en el caso de usar el laminado de la presente invención para una manguera para tubos de automóvil, es preferible que una capa interna esté provista de una capa de resina termoplástica que es excelente en resistencia química frente a sustancias corrosivas presentes en un combustible, tales como etanol, metanol y similares, y la resistencia de barrera contra ellas, por ejemplo, una capa de resina a base de flúor y similares.

El método para fabricar el laminado de la presente invención por medio de soldadura térmica no está limitado en particular, y se puede adaptar la soldadura por inyección, incluyendo un método de prensado en caliente, un método de laminación por extrusión, un método de co-extrusión, moldeo por inserción y similares, o similares. De éstos, preferentemente se adopta un método de co-extrusión. Específicamente, masas fundidas de materiales de moldeo para la formación de las respectivas capas, que se amasan y se funden dentro de dos o más extrusores provistos de tornillos y que salen de los puertos de descarga, pasan a través de una boquilla proporcionada en una punta de cada una de las extrusoras, al tiempo que entran en contacto entre sí en un estado fundido y se extruyen y moldean en un laminado.

(Aplicaciones de laminado)

El laminado de la presente invención se usa como diversos artículos moldeados de aplicaciones y formas arbitrarias, tales como partes de automóviles, materiales de ingeniería, materiales industriales, piezas eléctricas o electrónicas, piezas mecánicas, piezas para material de oficina, artículos para el hogar, artículos deportivos (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, mangueras o tubos de pulverización de pintura, tubos o mangueras para conductos en automóviles y similares. Por encima de todo, el laminado de la presente invención es útil como manguera o tubo industrial.

### Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe con más detalle por referencia a los siguientes ejemplos, pero no se debe interpretar que la presente invención esté en absoluto limitada a ellos.

A este respecto, se midieron las características de las resinas a base de poliamida obtenidas en los respectivos ejemplos y la fuerza adhesiva de los laminados para el ensayo de acuerdo con los siguientes métodos.

<Método de medición de la concentración de grupos carboxilo terminales>

Un matraz de tres bocas de tipo berenjena se cargó con una cantidad prescrita de una resina de poliamida, y después de la adición de 40 ml de alcohol bencílico, el matraz se sumergió en un baño de aceite a 180 °C bajo una corriente de nitrógeno gaseoso. La resina de poliamida se agitó durante la disolución con un motor de agitación instalado en la parte superior del matraz y se valoró con hidróxido de potasio (1/20) N (como solución de etanol) usando fenolftaleína como indicador. Se determinó una concentración normal de grupos carboxilo terminales de acuerdo con la siguiente expresión.

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

<Método de medición de la concentración de grupos amino terminales>

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

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

<Método de medición de la viscosidad relativa ( $\eta_r$ )>

De conformidad con la norma JIS K6920, se disolvió completamente una resina de poliamida a una concentración de 10 g/dm<sup>3</sup> en el 98 % en peso de ácido sulfúrico como disolvente y a continuación se mide a 25 °C usando un viscosímetro de Ubbelohde.

<Método de medición de la fuerza adhesiva>

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

Ejemplo 1 (que no forma parte de la invención)

Un autoclave de 70 l se cargó con 20 kg de  $\omega$ -laurolactama, 0,5 kg de agua y 49,4 g de isoforondiamina, y el interior del recipiente de polimerización se purgó con nitrógeno. Posteriormente, la temperatura dentro del recipiente de polimerización se elevó a 260 °C, y se llevó a cabo la polimerización con agitación durante 2 horas mientras se regulaba la presión dentro del recipiente a 3,5 MPa. A continuación, se llevó a cabo la liberación de presión hasta presión atmosférica durante aproximadamente 2 horas, y posteriormente, la presión se redujo a 0,05 MPa, realizando de este modo la polimerización a una presión reducida durante 4 horas. Posteriormente, se introdujo nitrógeno en el autoclave, y después de devolver la presión a presión atmosférica, el polímero resultante se obtuvo como una hebra procedente de un boquilla inferior del recipiente de reacción. La hebra se cortó para obtener gránulos, que a continuación se secaron a presión reducida para obtener una poliamida 12 rica en grupos amino terminales.

La poliamida 12 rica en grupos amino terminales obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,83, una concentración de grupos amino terminales de 35 equivalentes/10<sup>5</sup> g, una concentración de grupos carboxilo terminales de 21 equivalentes/10<sup>5</sup> g y una relación (concentración de grupos amino terminales)/(concentración de grupos carboxilo

terminales) de 1,67.

Se amasó en estado fundido 100 partes en peso de los gránulos anteriores de la poliamida 12 rica en grupos amino terminales y 17,6 partes en peso de la amida del ácido N-butilbencenosulfónico (en lo sucesivo, "BBSA") para preparar un material de moldeo de resina de poliamida.

Por otro lado, como PUT a base de éter se usó una marca comercial: ELASTOLLAN ET890, fabricado por BASF Japan Ltd.

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

<Preparación de laminado>

(1) Preparación de la hoja de poliamida:

Se fijaron aproximadamente 25 g de los gránulos preparados anteriormente de la resina de poliamida en un separador (120 mm x 120 mm, espesor: 1,5 mm). Posteriormente, el separador anterior, una placa de metal y una hoja de TEFLON (marca registrada, igual de aquí en adelante) se fijaron con el fin de tener una configuración de la capa de placa de metal/hoja de TEFLON/separador/hoja de TEFLON/placa de metal, precalentada a 190 °C durante 2 minutos usando una máquina de moldeo a presión sin la aplicación de presión y a continuación prensadas a una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> a 190 °C durante 2 minutos. A continuación, el producto resultante se sacó y se enfrió durante 2 minutos para lograr el moldeo.

(2) Preparación de la hoja de PUT (poliuretano termoplástico):

Se fijaron aproximadamente 45 g de gránulos de PUT en un separador (120 mm x 120 mm, espesor: 2 mm). Posteriormente, se fijaron el separador anterior, una placa de metal y una hoja de TEFLON de forma que tienen una configuración de la capa de placa de metal/hoja de TEFLON/separador/hoja de TEFLON/placa de metal, precalentada a 190 °C durante 2 minutos usando una máquina de moldeo a presión sin la aplicación de presión y a continuación prensadas a una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> a 190 °C durante 2 minutos. A continuación, el producto resultante se sacó y se enfrió durante 2 minutos para lograr el moldeo.

(3) Preparación de la hoja de laminado:

La hoja de poliamida y la hoja de PUT preparadas anteriormente en (1) y (2) se superponen en dos capas y se fijaron en un separador de 120 mm x 120 mm y con un espesor de 3,5 mm. Posteriormente, se fijaron el separador anterior, una placa de metal y una hoja de TEFLON de forma que tienen una configuración de la capa de placa de metal/hoja de TEFLON/separador/hoja de TEFLON/placa de metal, precalentada a 210 °C durante 1 minuto usando una máquina de moldeo a presión sin la aplicación de presión y a continuación prensadas a una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> a 210 °C durante 1 minuto. A continuación, el producto resultante se sacó y se enfrió durante 2 minutos para lograr el moldeo.

La hoja de laminado obtenida se cortó a una anchura de 25 mm y se usó como muestra de prueba para el ensayo de desprendimiento en T.

#### Ejemplo Comparativo 1

Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que no se añadió BBSA, y a continuación se mide para la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

#### Ejemplo Comparativo 2

Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó una poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales preparada con el siguiente método como material de moldeo de resina de poliamida en lugar de poliamida 12 rica en grupos amino terminales y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

(Preparación de poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales)

Un autoclave de 70 l se cargó con 20 kg de ω-laurolactama, 0,5 kg de agua y 28,8 g de ácido esteárico, y el interior del recipiente de polimerización se purgó con nitrógeno. Posteriormente, la temperatura dentro del recipiente de polimerización se elevó a 260 °C, y se llevó a cabo la polimerización con agitación durante 2 horas mientras que se regula la presión dentro del recipiente a 3,5 MPa. A continuación, se llevó a cabo la liberación de presión hasta

presión atmosférica durante aproximadamente 2 horas, y posteriormente, la presión se redujo a 0,08 MPa, realizando de este modo la polimerización a presión reducida durante 4 horas. Posteriormente, se introdujo nitrógeno en el autoclave, y después de devolver la presión a presión atmosférica, el polímero resultante se obtuvo como una hebra procedente de un boquilla inferior del recipiente de reacción. La hebra se cortó para obtener gránulos, que a continuación se secaron a presión reducida para obtener una poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales.

La poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales obtenida tenía una viscosidad relativa de 2,84, una concentración de grupos amino terminales de 23 equivalentes/10<sup>5</sup> g, una concentración de grupos carboxilo terminales de 36 equivalentes/10<sup>5</sup> g y una relación (concentración de grupos amino terminales)/(concentración de grupos carboxilo terminales) de 0,64.

### Ejemplo comparativo 3

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

### Ejemplo 2

Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que en la preparación del material de moldeo de resina de poliamida en el Ejemplo 1 se usó p-hidroxibenzoato de 2-hexildecilo (en lo sucesivo denominado "HDPB") en lugar de la BBSA y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

### Ejemplo Comparativo 4

Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó una mezcla obtenida por amasado de 100 partes en peso de la poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales y 17,6 partes en peso de HDPB como material de moldeo de resina de poliamida y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Composición de mezcla (partes en peso)				Evaluación
	Resina de poliamida		Plastificante		
	Poliamida 12 rica en grupos amino terminales	Poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales	BBSA <sup>1)</sup>	HDPB <sup>2)</sup>	
Ejemplo 1 *	100	-	17,6		Fuerza adhesiva <sup>3)</sup> (N/cm)
Ejemplo Comparativo 1	100	-	-		175
Ejemplo Comparativo 2	-	100	-		149
Ejemplo comparativo 3	-	100	17,6		151
Ejemplo 2	100	-		17,6	125
Ejemplo comparativo 4	-	100	-	17,6	145
					102

35

1) BBSA: Amida del ácido N-butilbencenosulfónico

2) HDPB: p-hidroxibenzoato de 2-hexildecilo

3) Fuerza de adhesión: Valores medios en relación con tres muestras

Material homólogo: PUT a base de éter ["ELASTOLLAN ET890", fabricado por BASF Japan Ltd.]

40

\*: no forma parte de la invención

De la Tabla 1 se entiende que la fuerza adhesiva del laminado a ensayo en el Ejemplo 2 es sobresaliente en comparación con la del Ejemplo Comparativo 4.

45

Además, en vista del hecho de que la fuerza adhesiva no es sustancialmente diferente entre el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2, se entiende que no significa que la concentración de grupos amino terminales de la resina de poliamida influya en la fuerza adhesiva.

Ejemplo 3 (que no forma parte de la invención)

Se amasaron 100 partes en peso de la poliamida 12 rica en grupos amino terminales y 17,6 partes en peso de BBSA para preparar un material de moldeo de resina de poliamida.

5 Por otro lado, como PUT a base de éster se usó una marca comercial: ELASTOLLAN ET690, fabricado por BASF Japan Ltd.

10 Usando los dos tipos de materiales anteriores, se preparó un laminado para el ensayo que tiene un artículo moldeado de poliamida y un artículo moldeado de PUT a base de éster soldados térmicamente entre sí de la misma manera que en el Ejemplo 1 y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

15 Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto por que solo se usó la poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales como material de moldeo de resina de poliamida y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

20 Ejemplo Comparativo 6

Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto por que en la preparación del material de moldeo de resina de poliamida en el Ejemplo 3 se usó la poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales en lugar de la poliamida 12 rica en grupos amino terminales y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. 25 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 4

30 Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto por que en la preparación del material de moldeo de resina de poliamida en el Ejemplo 3 se usó HDPB en lugar de la BBSA y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 7

35 Se preparó un laminado para el ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto por que se usó una mezcla obtenida por amasado de 100 partes en peso de la poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales y 17,6 partes en peso de HDPB como material de moldeo de resina de poliamida y, a continuación, se mide la fuerza adhesiva. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

40 Tabla 2

	Composición de mezcla (partes en peso)				Evaluación
	Resina de poliamida		Plastificante		
	Poliamida 12 rica en grupos amino terminales	Poliamida 12 rica en grupos carboxilo terminales	BBSA <sup>1)</sup>	HDPB <sup>2)</sup>	Fuerza adhesiva <sup>3)</sup> (N/cm)
Ejemplo 3 *	100	-	17,6	-	91,4
Ejemplo comparativo 5	-	100	-	-	25,2
Ejemplo Comparativo 6	-	100	17,6	-	12,5
Ejemplo 4	100	-	-	17,6	34,0
Ejemplo comparativo 7	-	100	-	17,6	4,61

1) BBSA: Amida del ácido N-butilbencenosulfónico

2) HDPB: p-hidroxibenzoato de 2-hexildecilo

3) Fuerza de adhesión: Valores medios en relación con tres muestras

Material homólogo: PUT a base de éter ["ELASTOLLAN ET690", fabricado por BASF Japan Ltd.]

45 \*: no forma parte de la invención

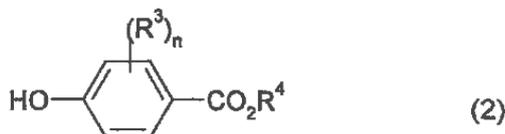
De la Tabla 2 se entiende que la fuerza adhesiva del laminado para el ensayo en el Ejemplo 4 es sobresaliente en comparación con la del Ejemplo Comparativo 7.

50 A este respecto, como se desprende de la Tabla 1 y la Tabla 2, en el caso en el que el material homólogo es un artículo moldeado de TPU a base de éter, la fuerza adhesiva es elevada en comparación con el caso de un artículo moldeado de TPU a base de éster. Sin embargo, en el caso de un artículo moldeado de TPU a base de éster, la tasa

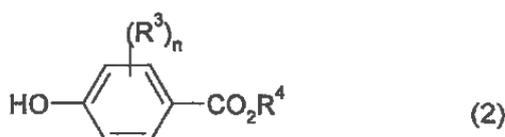
de aumento de la fuerza adhesiva de los Ejemplos con respecto a los Ejemplos Comparativos es notablemente alta en comparación con el caso de un TPU a base de éter.

## REIVINDICACIONES

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 está fabricado de un material de moldeo por soldadura térmica que comprende de 3 a 40 partes en peso de un compuesto (B) representado por la siguiente fórmula general (2) en base a 100 partes en peso de una resina de poliamida (A) que tiene una relación molar (grupo amino terminal/grupo carboxilo terminal) de 1 o superior:



- 10 en la que  
 $R^3$  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 superior, cada  $R^3$  puede ser igual o diferente de cada uno de los demás  $R^3$ ; y  
 $R^4$  representa un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y puede contener al menos un grupo seleccionado de un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno;  
 15 por lo que el artículo moldeado de poliuretano termoplástico es un artículo moldeado de poliuretano a base de éter.
2. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de poliamida (A) es poliamida 11 y/o poliamida 12.
3. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que en la fórmula general (2),  $R^4$  es un grupo alquilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; y n es 0.
- 25 4. El laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que está soldado térmicamente por un método de co-extrusión.
5. El uso de un material de moldeo por soldadura térmica que comprende de 3 a 40 partes en peso de un compuesto (B) representado por la siguiente fórmula general (2) en base a 100 partes en peso de una resina de poliamida (A) que tiene una relación molar (grupo amino terminal/grupo carboxilo terminal) de 1 o superior:



- 35 en la que  
 $R^3$  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 superior, cada  $R^3$  puede ser igual o diferente de cada uno de los demás  $R^3$ ; y  
 $R^4$  representa un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono y puede contener al menos un grupo seleccionado de un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno;  
 40 para la preparación de un laminado por soldadura térmica de un artículo moldeado preparado a partir de un material de moldeo por soldadura térmica a un artículo moldeado preparado a partir de un poliuretano a base de éter.