

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 970**

51 Int. Cl.:

C08L 77/06 (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01)
C08K 5/39 (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/378 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2010 PCT/JP2010/059138**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10137704**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010 E 10780658 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2436733**

54 Título: **Composición de resina de poliamida y artículo moldeado**

30 Prioridad:

28.05.2009 JP 2009129218

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

OGAWA, SHUN y
SUMINO, TAKAHIKO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 621 970 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

Composición de resina de poliamida y artículo moldeado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida y a un artículo moldeado que comprende la misma. En detalle, la presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida que comprende material de partida de poliamida especificado, compuesto de amina y compuesto a base de azufre orgánico y que tiene procesabilidad de moldeo, resistencia al calor, resistencia al envejecimiento por calor, propiedades de baja absorción de agua, resistencia química y propiedades fisicomecánicas excelentes y a un artículo moldeado. La composición de resina de poliamida de la presente invención se usa como artículos industriales, comerciales o domésticos tales como piezas de automóviles, piezas eléctricas y electrónicas y piezas mecánicas, y en particular, puede usarse adecuadamente para diversas piezas que se usan en condiciones de alta temperatura, tales como piezas del compartimento del motor de automóviles.

Técnica anterior

Se han usado las poliamidas alifáticas representadas por nylon 6 y nylon 66 como plástico de ingeniería para muchas aplicaciones porque tienen excelentes propiedades tales como resistencia al calor, resistencia química, rigidez, resistencia a la abrasión y capacidad de moldeo. La mayoría de ellas se usan en el campo en el que se requiere resistencia al calor. En particular, en caso de exposición a alta temperatura durante un largo periodo de tiempo como en piezas de automóviles, el deterioro por calor o deterioro oxidativo de la resina es un grave problema. Aunque las poliamidas alifáticas anteriores tienen un alto punto de fusión, cuando se exponen a alta temperatura de 100 °C o mayor en aire, se vuelven notablemente frágiles en el plazo de un periodo de tiempo corto. Entonces, en caso de usarse en un campo de aplicación en el que se requiere tal estabilidad térmica a largo plazo (a continuación en el presente documento denominada a veces "resistencia al envejecimiento por calor"), se obtiene una formulación mediante diversos métodos para evitar que se produzca el deterioro oxidativo a alta temperatura.

Recientemente, ha empezado a usarse también, como nuevo plástico de ingeniería, una poliamida semiaromática compuesta principalmente por una poliamida obtenida mediante policondensación de 1,6-hexanodiamina y ácido tereftálico, que tiene un punto de fusión mayor que el de las poliamidas convencionales y que se denomina "poliamida a base de 6T".

Por ejemplo, el documento de patente n.º 1 propone un método para garantizar la resistencia al envejecimiento por calor en cuanto a la poliamida a base de 6T. Sin embargo, puesto que la poliamida obtenida mediante policondensación de ácido tereftálico y 1,6-hexanodiamina tiene un punto de fusión de alrededor de 370 °C, superando las temperaturas de descomposición de los polímeros, es difícil lograr polimerización por fusión o moldeo por fusión de modo que no puede garantizarse el uso práctico. Por ese motivo, de hecho, la presente situación es tal que se usa una poliamida como una composición cuyo punto de fusión ha disminuido hasta un intervalo de temperatura útil desde el punto de vista práctico, concretamente de aproximadamente 280 a 320 °C, mediante copolimerización con el 30 al 40 % en moles de un componente de ácido dicarboxílico tal como ácido adípico y ácido isoftálico, o una poliamida alifática tal como nylon 6. De este modo, la copolimerización de una gran cantidad del tercer componente (también, un cuarto componente según las circunstancias) sin duda es eficaz para disminuir el punto de fusión de polímero. Mientras tanto, sin embargo, se produce una disminución de la velocidad de cristalización o grado de cristalización final, y como resultado, no solo se deterioran diversas propiedades físicas tales como la rigidez a alta temperatura, la resistencia química y la estabilidad dimensional, sino que se produce también una disminución de la productividad tras la prolongación de los ciclos de moldeo. Además, en comparación con las poliamidas alifáticas convencionales, la estabilidad dimensional se mejora ligeramente mediante absorción de agua, pero no alcanza un nivel en el que se resuelva el problema sustancialmente. Además fueron problemáticos, la disminución de tenacidad y un aumento del coeficiente de absorción de agua de las composiciones de resina de poliamida que se producían debido a la combinación de un compuesto de cobre con el fin de garantizar la resistencia al envejecimiento por calor.

Como otras poliamidas de alto punto de fusión aparte de la poliamida a base de 6T, hay una poliamida semiaromática obtenida mediante policondensación de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina y ácido tereftálico, que se denomina "poliamida a base de 9T". Con respecto a la poliamida a base de 9T, por ejemplo, el documento de patente n.º 2 propone un método para garantizar la estabilidad térmica a largo plazo mediante la adición de un compuesto de cobre y un agente de nucleación de cristal. Sin embargo, en estas composiciones, aunque se mejoran la cristalinidad, la resistencia al calor y la estabilidad dimensional tras la absorción de agua, había el problema implicado de que se limita el intervalo de aplicación debido a la baja rigidez. Además, con respecto a la poliamida a base de 9T, no se resolvieron todavía los problemas de disminución de tenacidad y aumento del coeficiente de absorción de agua de las composiciones de resina de poliamida que se producían debido a la combinación de un compuesto de cobre.

Además, como método para mejorar la resistencia al envejecimiento por calor mediante la combinación de un

estabilizador distinto del compuesto de cobre, por ejemplo, el documento de patente n.º 3 propone una composición de resina de poliamida obtenida mediante combinación de un compuesto de fenol impedido, un estabilizador a base de fósforo y un estabilizador a base de azufre; y por ejemplo, los documentos de patente n.ºs 4 y 5 proponen una composición de resina de poliamida obtenida mediante la combinación de un antioxidante a base de amina y un antioxidante a base de fenol. Sin embargo, no se describen especialmente combinaciones preferidas de compuestos.

El documento de patente n.º 6 describe que pueden añadirse opcionalmente aditivos, tales como deslizantes, antioxidantes y absorbentes de UV, a la composición de resina, siempre y cuando no se deteriore el objeto de la invención. Entre los aditivos antioxidantes, se mencionan en el mismo compuestos de amina impedidos y compuestos de azufre. El documento de patente n.º 7 describe que puede usarse opcionalmente un antioxidante (es decir, un estabilizador frente al calor) en la composición de resina de poliamida. Este documento ilustra varios compuestos que pueden usarse como antioxidante, y entre estos antioxidantes, se prefiere usar particularmente un antioxidante de tipo fósforo.

El documento de patente n.º 8 describe que pueden usarse antioxidantes en una composición de resina de poliamida, y se prefiere particularmente un antioxidante de tipo fósforo.

El documento de patente n.º 9 describe que pueden estabilizarse polímeros de hidrocarburos olefínicamente insaturados añadiendo a los mismos un compuesto de sulfuro además de una arilamina primaria o secundaria no fenólica.

Documento de patente n.º 1: JP-A-63-105057

Documento de patente n.º 2: JP-A-7-228768

Documento de patente n.º 3: JP-A-6-136263

Documento de patente n.º 4: JP-A-5-5060

Documento de patente n.º 5: JP-A-2006-28327

Documento de patente n.º 6: JP 2001 329169 A

Documento de patente n.º 7: US 6 319 986 B1

Documento de patente n.º 8: JP 2008 275155 A

Documento de patente n.º 9: FR 1 306 168 A

Divulgación de la invención

Problemas que va a resolver la invención

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriores y proporcionar una composición de resina de poliamida que tiene resistencia al calor, resistencia al envejecimiento por calor y propiedades fisicomecánicas excelentes y un artículo moldeado que comprende la misma.

Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores realizaron investigaciones amplias e intensivas. Como resultado, se ha encontrado que una composición de resina de poliamida que comprende una poliamida compuesta por una unidad de diamina, compuesta principalmente por una unidad de paraxililendiamina y una unidad de ácido dicarboxílico, compuesta principalmente por una unidad de ácido dicarboxílico alifático lineal, que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, un compuesto de amina secundaria aromático especificado y un compuesto a base de azufre orgánico especificado es excelente en diversas propiedades físicas tales como resistencia al calor, resistencia al envejecimiento por calor, resistencia química, propiedades fisicomecánicas y estabilidad dimensional.

Es decir, la presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida que comprende (A) una poliamida compuesta por una unidad de diamina que contiene el 70 % en moles o más de una unidad de paraxililendiamina y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene el 70 % en moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; (B) un compuesto de amina secundaria aromático; y (C) un compuesto a base de azufre orgánico, conteniendo la composición de resina de poliamida de 0,05 a 5 partes en masa del compuesto de amina secundaria aromático (B) y de 0,05 a 5 partes en masa del compuesto a base de azufre orgánico (C) basado en 100 partes en masa de la poliamida (A).

Además, la presente invención se refiere a un artículo moldeado que comprende la composición de resina de poliamida objeto.

Efectos de la invención

La composición de resina de poliamida de la presente invención puede usarse adecuadamente para artículos moldeados de pequeño tamaño y pared delgada que requieren alta velocidad de cristalización, alto grado de cristalización final, o propiedades de baja absorción de agua, reflectores de faros de automóviles que requieren rendimiento de resistencia al calor o rigidez, y diversas piezas que se usan en condiciones de alta temperatura, tal como piezas del compartimento del motor. Además, la composición de resina de poliamida de la presente invención puede someterse a procesamiento de moldeo para dar una forma de película, lámina, tubo o fibra y puede usarse adecuadamente para artículos comerciales y artículos domésticos.

Modos para llevar a cabo la invención

<Composición de resina de poliamida>

La composición de resina de poliamida de la presente invención contiene (A) una poliamida compuesta por una unidad de diamina y una unidad de ácido dicarboxílico, (B) un compuesto de amina secundaria aromático, y (C) un compuesto a base de azufre orgánico, cada uno de los cuales se describe más adelante. Por otro lado, en la presente invención, la "unidad de diamina" se refiere a una unidad constituyente derivada de un componente de diamina como material de partida de la poliamida, y la "unidad de ácido dicarboxílico" se refiere a una unidad constituyente derivada de un ácido dicarboxílico como material de partida de la poliamida.

El componente de diamina como material de partida que se usa para la poliamida (A) es uno que contiene el 70 % en moles o más, más preferiblemente el 80 % en moles o más, y especialmente de manera preferible el 90 % en moles o más de paraxililendiamina. Cuando el componente de diamina contiene el 70 % en moles o más de paraxililendiamina, la poliamida resultante puede usarse adecuadamente para diversas aplicaciones como la composición de resina de poliamida que presenta alto punto de fusión y alta cristalinidad y que es excelente en resistencia al calor y resistencia química. El caso en que la concentración de paraxililendiamina en el componente de diamina como material de partida es menor del 70 % en moles no es preferible porque disminuyen la resistencia al calor y la resistencia química.

Como componente de diamina como material de partida aparte de paraxililendiamina, pueden ilustrarse diaminas alifáticas tales como 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 2-metil-1,8-octanodiamina y 5-metil-1,9-nonanodiamina; diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, ciclohexanodiamina, metilciclohexanodiamina e isoforondiamina; diaminas alifáticas aromáticas tales como metaxililendiamina; o mezclas de las mismas. Sin embargo, no debe interpretarse que la presente invención se limita a las mismas.

El componente de ácido dicarboxílico como material de partida que se usa para la poliamida (A) es uno que contiene el 70 % en moles o más, más preferiblemente el 80 % en moles o más, y especialmente de manera preferible el 90 % en moles o más de un ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono. Cuando el componente de ácido dicarboxílico contiene el 70 % en moles o más de un ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, la poliamida resultante puede usarse adecuadamente para diversas aplicaciones como la composición de resina de poliamida que presenta fluidez en el momento de procesamiento por fusión, alta cristalinidad y bajo coeficiente de absorción de agua y que es excelente en resistencia al calor, resistencia química, procesabilidad de moldeo y estabilidad dimensional. El caso en que la concentración del ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono en el componente de ácido dicarboxílico como material de partida es menor del 70 % en moles no es preferible porque disminuyen la resistencia al calor, la resistencia química y la procesabilidad de moldeo.

Como ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, pueden ilustrarse ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido de undecano, diácido de dodecano, diácido de tridecano, diácido de tetradecano, diácido de pentadecano y diácido de hexadecano. Sobre todo, son preferibles ácido azelaico, ácido sebácico, diácido de undecano y diácido de dodecano, y son especialmente preferibles ácido sebácico y ácido azelaico. En caso de usar el ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, puede evitarse que se produzca colapso de una razón molar de reacción entre la diamina y el ácido dicarboxílico o disminución del punto de fusión que se producen debido a la destilación del ácido dicarboxílico fuera del sistema de reacción en el momento de la reacción de policondensación, y puede suprimirse la disminución de propiedades fisicomecánicas, estabilidad térmica o resistencia al calor de la poliamida.

Como ácido dicarboxílico como material de partida aparte del ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, pueden ilustrarse ácido malónico, ácido succínico, ácido 2-metiladípico, ácido trimetiladípico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido 2,4-dimetilglutárico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido 3,3-dietilsuccínico, ácido 1,3-

ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico; o mezclas de los mismos. Sin embargo, no debe interpretarse que la presente invención se limita a los mismos.

Además del componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico anteriores, pueden usarse también lactamas tales como ϵ -caprolactama y lauro lactama; y ácidos aminocarboxílicos alifáticos tales como ácido aminocaproico y ácido aminoundecanoico como componente de copolimerización de la poliamida (A) dentro del intervalo en el que no se impiden los efectos de la presente invención.

En el momento de policondensación de la poliamida (A) en la presente invención, puede añadirse una pequeña cantidad de un compuesto monofuncional que tiene reactividad con un grupo carboxilo o grupo amino terminal de la poliamida como modificador de peso molecular. Como compuesto que puede usarse, pueden ilustrarse ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido pivalico; ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido toluico y ácido naftalenocarboxílico; monoaminas alifáticas tales como butilamina, amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina y octilamina; monoaminas alifáticas aromáticas tales como bencilamina y metilbencilamina; o mezclas de los mismos. Sin embargo, no debe interpretarse que la presente invención se limita a los mismos.

En caso de usar el modificador de peso molecular en el momento de policondensación de la poliamida (A) en la presente invención, aunque su cantidad de uso adecuada varía dependiendo de la reactividad o punto de ebullición del modificador de peso molecular que va a usarse o de una condición de reacción, es habitualmente de aproximadamente el 0,1 al 10 % en masa en relación con la diamina y el ácido dicarboxílico como material de partida.

La poliamida (A) en la presente invención puede obtenerse mediante un método de síntesis de poliamida conocido tal como (a) policondensación en estado fundido; (b) denominada polimerización en fase sólida en la que se lleva a cabo la policondensación en estado fundido para obtener una poliamida que tiene un bajo peso molecular, que se trata luego térmicamente en un estado de fase sólida; (c) polimerización por extrusión en la que se lleva a cabo la policondensación en estado fundido para obtener una poliamida que tiene un bajo peso molecular, que entonces se hace que tenga un alto peso molecular en estado fundido usando una extrusora de amasado.

Aunque el método de policondensación en estado fundido no está particularmente limitado, puede ilustrarse un método en el que se calienta a presión una disolución acuosa de una sal de nylon compuesta por el componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico, y se lleva a cabo la policondensación en estado fundido mientras se retira agua y se condensa agua; y un método en el que el componente de diamina se añade directamente al ácido dicarboxílico en estado fundido, y se lleva a cabo la policondensación a presión atmosférica o en una atmósfera presurizada de vapor de agua. En caso de añadir la diamina directamente al ácido dicarboxílico en estado fundido y llevar a cabo la polimerización, se hace avanzar la policondensación mientras se añade continuamente el componente de diamina a la fase de ácido dicarboxílico fundido con el propósito de mantener el sistema de reacción en un estado líquido uniforme y controlar la temperatura de reacción de manera que no sea menor que los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida formadas.

La poliamida obtenida mediante policondensación por fusión se granula, una vez sacada, y se seca luego para su uso. Además, con el propósito de aumentar más el grado de polimerización, puede llevarse a cabo polimerización en fase sólida. Como aparato de calentamiento que se usa para el secado o polimerización en fase sólida, pueden usarse adecuadamente un aparato de secado por calor continuo, un aparato de calentamiento de tipo tambor rotatorio denominado, por ejemplo, una secadora de tambor, una secadora cónica y una secadora rotatoria, o un aparato de calentamiento de tipo cono equipado con una paleta rotatoria en el interior del mismo, denominado mezcladora Nautor. Sin embargo, pueden usarse métodos y aparatos conocidos sin limitarse a los mismos. En particular, en caso de llevar a cabo la polimerización en fase sólida de la poliamida, entre los aparatos anteriores, se usa preferiblemente un aparato de calentamiento discontinuo en vista del hecho de que puede sellarse herméticamente el interior del sistema; y que la policondensación se hace avanzar fácilmente en un estado en el que se retirar el oxígeno que produce coloración.

En el sistema de policondensación de la poliamida (A) en la presente invención, puede añadirse un compuesto que contiene átomos de fósforo como antioxidante para evitar la coloración de la poliamida debido al catalizador de la reacción de policondensación y al oxígeno existente en el sistema de policondensación. Los ejemplos del compuesto que contiene átomos de fósforo que va a añadirse incluyen sales de metales alcalinotérreos de ácido hipofosforoso, sales de metales alcalinos de ácido fosfórico, sales de metales alcalinotérreos de ácido fosfórico, sales de metales alcalinos de ácido pirofosfórico, sales de metales alcalinotérreos de ácido pirofosfórico, sales de metales alcalinos de ácido metafosfórico y sales de metales alcalinotérreos de ácido metafosfórico. Específicamente, pueden ilustrarse hipofosfito de calcio, fosfato de sodio, hidrogenofosfato de disodio, dihidrogenofosfato de sodio, fosfato de potasio, hidrogenofosfato de dipotasio, dihidrogenofosfato de potasio, fosfato de magnesio, hidrogenofosfato de dimagnesio, dihidrogenofosfato de magnesio, fosfato de calcio, hidrogenofosfato de dicalcio, dihidrogenofosfato de calcio, fosfato

de litio, hidrogenofosfato de dilitio, dihidrogenofosfato de litio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio, pirofosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de litio, metafosfato de sodio, metafosfato de potasio, metafosfato de magnesio, metafosfato de calcio y metafosfato de litio; o mezclas de los mismos. Sin embargo, no debe interpretarse que la presente invención se limita a los mismos.

5 Una cantidad de adición del compuesto que contiene átomos de fósforo que se añade en el sistema de policondensación de la poliamida (A) en la presente invención es preferiblemente de 50 a 1.000 ppm, más preferiblemente de 60 a 400 ppm, y especialmente de manera preferible de 70 a 300 ppm en términos de la concentración de átomos de fósforo en la poliamida (A). Cuando la concentración de átomos de fósforo es de 50 a 10 1.000 ppm, puede obtenerse suficientemente un efecto como antioxidante y puede evitarse que se produzca la coloración de la composición de resina de poliamida. Además, se suprime una reacción de gelificación de la composición de resina de poliamida y puede evitarse que se produzca el deterioro del aspecto que se produce debido a la incorporación de una materia extraña en un artículo moldeado.

15 Además, es preferible añadir un modificador de velocidad de polimerización en combinación con el compuesto que contiene átomos de fósforo en el sistema de policondensación de la poliamida (A) en la presente invención. Con el fin de evitar que se produzca la coloración de la poliamida durante la policondensación, es necesario permitir que haya una cantidad suficiente del compuesto que contiene átomos de fósforo. Sin embargo, hay una preocupación de que se produzca la gelificación de la poliamida, y por tanto, con el propósito de ajustar la velocidad de la reacción de 20 amidación, es preferible también hacer que coexista el modificador de la velocidad de polimerización. Los ejemplos de modificador de la velocidad de polimerización incluyen hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos y acetatos de metales alcalinotérreos, siendo preferibles los hidróxidos de metales alcalinos o acetatos de metales alcalinos. Específicamente, como modificador de la velocidad de polimerización, se ilustran hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, acetato de litio, 25 acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de estroncio y acetato de bario; o mezclas de los mismos. Sin embargo, no debe interpretarse que la presente invención se limita a los mismos.

30 En caso de añadir el modificador de la velocidad de polimerización en el sistema de policondensación, la razón molar de átomos de fósforo del compuesto que contiene átomos de fósforo y el modificador de la velocidad de polimerización (= [cantidad de sustancia del modificador de la velocidad de polimerización]/[cantidad de sustancia de los átomos de fósforo del compuesto que contiene átomos de fósforo]) es preferiblemente de 0,1 a 1,0, más preferiblemente de 0,2 a 0,95, y especialmente de manera preferible de 0,3 a 0,8. Cuando la razón molar anterior es de 0,1 a 1,0, se suprime moderadamente un efecto promotor de reacción de amidación del compuesto que contiene 35 átomos de fósforo y se reduce la generación de un gel en la poliamida.

Aunque hay varios índices para el grado de polimerización de la resina de poliamida, se emplea en general una viscosidad relativa. La viscosidad relativa de la poliamida (A) en la presente invención es preferiblemente de 1,8 a 40 4,2, más preferiblemente de 1,9 a 3,5, y especialmente de manera preferible de 2,0 a 3,0. Cuando la viscosidad relativa de la poliamida (A) es de 1,8 a 4,2, la fluidez de la poliamida (A) fundida se vuelve estable, puede evitarse que se produzca el deterioro del aspecto de un artículo moldeado, y el procesamiento de moldeo puede realizarse de manera estable. Por otro lado, la viscosidad relativa tal como se denomina en el presente documento es la razón del tiempo de goteo (t) medido a 25 °C con un viscosímetro de Cannon-Fenske después de disolver 1 g de una poliamida en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % y el tiempo de goteo (t₀) del propio ácido sulfúrico al 96 % medido de 45 manera similar y expresado según la siguiente ecuación (1)

$$\text{Viscosidad relativa} = t / t_0 \quad (1)$$

50 La poliamida (A) en la presente invención tiene un peso molecular promedio en número (M_n) medido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) que oscila preferiblemente entre 10.000 y 50.000, y especialmente de manera preferible entre 14.000 y 30.000. Cuando se hace que el M_n disminuya dentro del intervalo de 10.000 a 50.000, en caso de formarse para dar un artículo moldeado, la resistencia mecánica se vuelve estable, y se produce una viscosidad de la masa fundida apropiada a la que la procesabilidad también se vuelve favorable desde el punto 55 de vista de la capacidad de moldeo. Además, el grado de dispersión (peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número = Mw/M_n) no es preferiblemente mayor de 5,0, y especialmente de manera preferible no es mayor de 3,5. Cuando el grado de dispersión no es mayor de 5,0, aumenta la fluidez o estabilidad de la viscosidad de la masa fundida en el momento del fundido, y la procesabilidad del amasado por fusión o moldeo por fusión se vuelve favorable. Además, la tenacidad es favorable, y diversas propiedades físicas tales como resistencia a la absorción de agua, resistencia química y resistencia al envejecimiento por calor se vuelven favorables. 60

La composición de resina de poliamida de la presente invención contiene un compuesto de amina secundaria aromático (B) como componente constituyente aparte de la poliamida (A). Entre los compuestos de amina secundaria aromáticos, son preferibles aquellos que tienen una estructura principal de difenilamina, aquellos que 65 tienen una estructura principal de fenilnaftilamina, y aquellos que tienen una estructura principal de dinaftilamina. Específicamente, pueden ilustrarse fenil-1-naftilamina, difenilamina octilada, 4,4'-bis(α,α-dimetilbencil)difenilamina,

p-(p-toluenosulfonilamido)difenilamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(3-metacrililoxi-2-hidroxiopropil)-p-fenilendiamina, 2,2'-dinaftilamina, 1,2'-dinaftilamina y 1,1'-dinaftilamina; o mezclas de las mismas. Sin embargo, no debe interpretarse que la invención se limita a esto. De estas, son especialmente preferibles 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y N,N'-difenil-p-fenilendiamina.

Una cantidad de combinación de un compuesto de amina secundaria aromático (B) de este tipo es preferiblemente de 0,05 a 5 partes en masa, más preferiblemente de 0,1 a 2,0 partes en masa, y especialmente de manera preferible de 0,2 a 1,0 partes en masa basado en 100 partes en masa de la poliamida (A). Cuando la cantidad de combinación es de 0,05 a 5 partes en masa, puede obtenerse un efecto suficiente para la resistencia al envejecimiento por calor, y puede evitarse que se produzcan defectos de superficie de un artículo moldeado producidos debido a exudación en la superficie del artículo moldeado, y disminución de la dureza de superficie.

La composición de resina de poliamida de la presente invención contiene un compuesto a base de azufre orgánico (C) como componente constituyente aparte de la poliamida (A). El compuesto a base de azufre orgánico (C) es al menos uno seleccionado de compuestos a base de mercaptobencimidazol, compuestos a base de ácido ditiocarbámico, compuestos a base de tiourea, y compuestos a base de tioácidos orgánicos. Específicamente, pueden ilustrarse 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol, una sal de metal de 2-mercaptobencimidazol, 3,3'-tiodipropionato de dilaurilo, 3,3'-tiodipropionato de dimiristilo, 3,3'-tiodipropionato de diestearilo, tetrakis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol, una sal de metal de ácido dietilditiocarbámico, una sal de metal de ácido dibutilditiocarbámico, 1,3-bis(dimetilaminopropil)-2-tiourea y tributiltiourea; o mezclas de los mismos. Sin embargo, no debe interpretarse que la presente invención se limita a esto. De estos, son preferibles 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol, 3,3'-tiodipropionato de dimiristilo, 3,3'-tiodipropionato de diestearilo y tetrakis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol y es especialmente preferible tetrakis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol.

Una cantidad de combinación de un compuesto a base de azufre orgánico (C) de este tipo es de 0,05 a 5 partes en masa, preferiblemente de 0,1 a 2,0 partes en masa, y más preferiblemente de 0,2 a 1,0 partes en masa basado en 100 partes en masa de la poliamida (A). Si la cantidad de combinación es de 0,05 a 5 partes en masa, puede obtenerse un efecto suficiente para la resistencia al envejecimiento por calor, y puede evitarse que se produzcan defectos de superficie de un artículo moldeado producidos debido a exudación en la superficie del artículo moldeado, y disminución de la dureza superficial.

Pueden añadirse también a la composición de resina de poliamida de la presente invención, aditivos tales como un agente deslustrador, un estabilizador resistente al calor, un estabilizador resistente a la intemperie, un absorbente de rayos ultravioletas, un agente de nucleación, un plastificante, un retardador de llama, un agente antiestático, un agente para evitar la coloración y un agente para evitar la gelificación; o cargas inorgánicas tales como arcillas, por ejemplo, un silicato estratificado, y pueden añadirse también nanocargas dentro del intervalo en el que no se impidan los efectos de la presente invención. Sin embargo, no debe interpretarse que la invención se limita a esto, y pueden mezclarse diversos materiales.

Además, puede combinarse una resina resistente al calor en la composición de resina de poliamida de la presente invención dentro del intervalo en el que no se impidan los efectos de la presente invención. Como ejemplos de resina resistente al calor de este tipo, pueden ilustrarse polifenilén éter, sulfuro de polifenileno y polieterimida.

El método de producción de la composición de resina de poliamida de la presente invención no está particularmente limitado, y la composición de resina de poliamida de la presente invención puede obtenerse mediante amasado por fusión de la poliamida (A), la amina secundaria aromática (B), el compuesto a base de azufre orgánico (C), y si se desea, otros aditivos, una resina y un material de refuerzo usando aparatos conocidos tales como una extrusora y una amasadora. Por ejemplo, puede ilustrarse un método en el que se alimentan la poliamida (A) y otros materiales aparte de la carga inorgánica desde una tolva próxima de una extrusora de doble husillo, y la carga inorgánica se alimenta desde un alimentador separado de la extrusora, amasando de este modo todos los materiales.

<Artículo moldeado>

El artículo moldeado que comprende la composición de resina de poliamida de la presente invención puede producirse mediante un método de moldeo conocido tal como moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por compresión, estirado y moldeo por vacío. La composición de resina de poliamida de la presente invención puede moldearse no solo para dar un artículo moldeado como un plástico de ingeniería sino también para dar una forma tal como una película, una lámina, un recipiente hueco, una fibra y un tubo, y puede usarse adecuadamente para materiales industriales, materiales comerciales y artículos domésticos.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación en más detalle en referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos, pero no debe interpretarse que la presente invención se limita a los ejemplos. Por otro lado, en los

presentes ejemplos, se llevaron a cabo diversas mediciones en los siguientes métodos.

(1) Viscosidad relativa de la poliamida:

5 Se pesó con precisión 1 g de una poliamida y se disolvió en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % con agitación de 20 a 30 °C. Después de disolverse completamente, se llevaron rápidamente 5 ml de la disolución a un viscosímetro de Cannon-Fenske y se dejó reposar en un termostato a 25 °C durante 10 minutos, y luego se midió el tiempo de goteo (t). Además, el tiempo de goteo (t₀) del propio ácido sulfúrico al 96 % se midió de manera similar. Se calculó la viscosidad relativa a partir de t y t₀ según la siguiente ecuación (1).

10

$$\text{Viscosidad relativa} = t / t_0 \quad (1)$$

(2) Resistencia a la tracción de la película:

15 Se midió la resistencia a la tracción (inicial) de una película de conformidad con la norma JIS-K-7127. Con respecto a las condiciones de medición, se emplearon una anchura de muestra de 10 mm, una distancia entre mandriles de 50 mm, una velocidad de tracción de 50 mm/min y mediciones de temperatura y humedad de 23 °C y 50 % de HR, respectivamente; y se usó como aparato un Stograph EL, fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.

20 (3) Resistencia al envejecimiento por calor:

Se trató térmicamente una película fabricada a 150 °C durante un tiempo estipulado (es decir, 50 horas, 100 horas y 150 horas) usando una secadora de aire caliente, y después se midió la resistencia a la tracción de la película de la misma manera que en (2) y se comparó con la resistencia a la tracción inicial.

25

<Ejemplo de síntesis 1>

30 En un reactor que tenía un volumen interno de 50 litros, que estaba equipado con un agitador, un deflegmador, un condensador, un termómetro, un dispositivo de goteo, una tubería de introducción de nitrógeno y una boquilla de filamentos, se pesaron y cargaron 8.950 g (44,25 moles) de ácido sebácico pesado con precisión, 12,54 g (0,073 moles) de hipofosfito de calcio y 6,45 g (0,073 moles) de acetato de sodio (la razón molar de hipofosfito de calcio y acetato de sodio era 0,5). Después de purgar a fondo el interior del reactor con nitrógeno, se presurizó el reactor con nitrógeno a 0,3 MPa, y se aumentó la temperatura hasta 160 °C mientras se agitaba, fundiendo de este modo uniformemente el ácido sebácico. Posteriormente, se añadieron gota a gota 6.026 g (44,25 moles) de paraxililendiamina con agitación durante 170 minutos. Durante este intervalo, se aumentó continuamente la temperatura interior del reactor a 281 °C. En la etapa de adición gota a gota, se controló la presión a 0,5 MPa, y se retiró el agua formada del sistema a través del deflegmador y el condensador. Se controló la temperatura del deflegmador dentro del intervalo de 145 a 147 °C. Después de la finalización de la etapa de adición gota a gota de paraxililendiamina, se disminuyó la presión a una velocidad de 0,4 MPa/h, y la presión cayó a presión atmosférica durante 60 minutos. Durante este intervalo, la temperatura interior aumentó a 299 °C. Después, se disminuyó la presión a una velocidad de 0,002 MPa/min, y la presión cayó a 0,08 MPa durante 20 minutos. Después, se siguió la reacción a 0,08 MPa hasta que el par del agitador alcanzó el valor estipulado. El tiempo de reacción a 0,08 MPa fue de 10 minutos. Después se presurizó el interior del sistema con nitrógeno, y se sacó el polímero de la boquilla de filamento y se granuló para obtener aproximadamente 13 kg de poliamida 1. La viscosidad relativa de poliamida 1 se encontró que era 2,47.

45

<Ejemplo 1>

50 Se alimentaron 100 partes en masa de poliamida 1, 0,2 partes en masa de N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina (nombre comercial: Nocrac White, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), y 0,2 partes en masa de tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol (nombre comercial: Sumilizer TP-D, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) en una tolva proximal de una prensa extrusora de doble husillo equipada con una cabeza de tipo T (Labo-Plast Mill, fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) a una velocidad de 1 kg/h. Posteriormente, se extrajo la mezcla resultante a una temperatura de cilindro de 280 a 300 °C y una temperatura de boquilla T de 300 °C y a una velocidad de rotación de husillo de 40 rpm y se llevó a una temperatura de rodillo de enfriamiento de 50 °C y a una velocidad de recogida de 2,5 m/min, fabricándose de ese modo una película que tiene un espesor de 70 mm. Posteriormente, se sometió la película a un tratamiento de recocido a 150 °C durante una hora para obtener una película para su evaluación. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

60 <Ejemplo 2>

Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina a 0,4 partes en masa, y se cambió la cantidad de tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol a 0,4 partes en masa, y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

65

<Ejemplo 3>

5 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina por 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina (nombre comercial: Nocrac CD, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.), y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

<Ejemplo 4>

10 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió el tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol por 3,3'-tiodipropionato de dimiristilo (nombre comercial: Sumilizer TPM, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

15 <Ejemplo 5>

20 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió el tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol por 2-mercaptobencimidazol (nombre comercial: Sumilizer MB, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

<Ejemplo 6>

25 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina a 0,2 partes en masa, y se cambió la cantidad de tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol por 3,0 partes en masa, y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

30 <Ejemplo 7>

35 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la cantidad de N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina a 3,0 partes en masa, y se cambió la cantidad de tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol a 0,2 partes en masa, y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 1>

40 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadieron N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol, y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 2>

45 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol, y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 3>

50 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque no se añadió N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 4>

55 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió la N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina por N,N'-hexano-1,6-diil-bis[8-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)] (Irganox 1098, fabricado por Ciba Japan K.K.), y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 5>

60 Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se cambió el tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol por N,N'-hexano-1,6-diil-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)], y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

65 <Ejemplo comparativo 6>

ES 2 621 970 T3

Se obtuvo una película de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque en el ejemplo 1, se cambió el tetrakis(3-laurilpropionato) de pentaeritritol por difosfite de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol (nombre comercial: Mark PEP-36, fabricado por Adeka Corporation), y luego se evaluó de manera similar. El resultado de la evaluación se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

	Aditivo			Resistencia a la tracción (MPa)				
	Tipo	Cantidad de adición ¹⁾	Tipo	Cantidad de adición ¹⁾	Al inicio	Después de 50 horas	Después de 100 horas	Después de 150 horas
Ejemplo 1	B-1 ²⁾	0,2	C-1 ⁵⁾	0,2	79	80	83	71
Ejemplo 2	B-1 ²⁾	0,4	C-1 ⁵⁾	0,4	77	79	80	73
Ejemplo 3	B-2 ³⁾	0,2	C-1 ⁵⁾	0,2	79	71	63	58
Ejemplo 4	B-1 ²⁾	0,2	C-2 ⁶⁾	0,2	87	76	69	62
Ejemplo 5	B-1 ²⁾	0,2	C-3 ⁷⁾	0,2	78	76	80	65
Ejemplo 6	B-3 ⁴⁾	0,2	C-1 ⁵⁾	3,0	77	75	72	71
Ejemplo 7	B-3 ⁴⁾	3,0	C-1 ⁵⁾	0,2	80	79	77	72
Ejemplo comparativo 1	-	-	-	-	78	42	24	20
Ejemplo comparativo 2	B-1 ²⁾	0,2	-	-	77	72	35	25
Ejemplo comparativo 3	-	-	C-1 ⁵⁾	0,2	79	48	40	35
Ejemplo comparativo 4	D-1 ⁸⁾	0,2	C-1 ⁵⁾	0,2	78	76	49	32
Ejemplo comparativo 5	B-1 ²⁾	0,2	E-1 ⁹⁾	0,2	78	74	30	22
Ejemplo comparativo 6	B-1 ²⁾	0,2	E-2 ¹⁰⁾	0,2	78	72	33	27

[Nota]

1) La cantidad de adición de cada uno de los aditivos tal como el compuesto de amina secundaria aromático (B) y el compuesto de azufre (C) está en base a 100 partes en masa de la poliamida 1.

- 5
- 2) B-1: N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina
- 3) B-2: 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina
- 10
- 4) B-3: N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina
- 5) C-1: tetrakis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol
- 15
- 6) C-2: 3,3'-tiodipropionato de dimiristilo
- 7) C-3: 2-mercaptometilbencimidazol
- 8) D-1: N,N'-hexano-1,6-diil-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)] (Irganox 1098, fabricado por Ciba Japan K.K.)
- 20
- 9) E-1: N,N'-hexano-1,6-diil bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)]
- 10) E-2: difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol (nombre comercial: Mark PEP-36, fabricado por Adeka Corporation)
- 25

Tal como queda claro a partir de la tabla 1, en cada uno de los ejemplos comparativos, la resistencia a la tracción después del tratamiento térmico disminuyó significativamente, mientras que en cada uno de los ejemplos, la resistencia a la tracción inicial se mantuvo sustancialmente, de manera que se revela una excelente resistencia al envejecimiento por calor.

30

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de poliamida que comprende: (A) una poliamida compuesta por una unidad de diamina que contiene el 70 % en moles o más de una unidad de paraxilendiamina y una unidad de ácido dicarboxílico que contiene el 70 % en moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico alifático lineal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono; (B) un compuesto de amina secundaria aromático; y (C) un compuesto a base de azufre orgánico,
5
10
conteniendo la composición de resina de poliamida de 0,05 a 5 partes en masa del compuesto de amina secundaria aromático (B) y de 0,05 a 5 partes en masa del compuesto a base de azufre orgánico (C) basado en 100 partes en masa de la poliamida (A), en la que el compuesto a base de azufre orgánico (C) es al menos uno seleccionado de compuestos a base de mercaptobencimidazol, compuestos a base de ácido ditiocarbámico, compuestos a base de tiourea y compuestos a base de tioácidos orgánicos.
- 15 2. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico alifático lineal es al menos un elemento seleccionado de ácido azelaico, ácido sebácico, diácido de undecano y diácido de dodecano.
- 20 3. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 1 o 2, en la que el ácido dicarboxílico alifático lineal es al menos un elemento seleccionado de ácido sebácico y ácido azelaico.
- 25 4. Composición de resina de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el compuesto de amina secundaria aromático (B) es al menos uno seleccionado de compuestos que tienen una estructura principal de difenilamina, compuestos que tienen una estructura principal de fenilnaftilamina y compuestos que tienen una estructura principal de dinaftilamina.
- 30 5. Composición de resina de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el compuesto de amina secundaria aromático (B) es al menos uno seleccionado de N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina y 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina.
- 35 6. Composición de resina de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto a base de azufre orgánico (C) es al menos uno seleccionado de 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol, 3,3'-tiodipropionato de dimiristilo, 3,3'-tiodipropionato de diestearilo y tetrakis(3-lauriltiopropionato) de pentaeritritol.
- 40 7. Artículo moldeado que comprende la composición de resina de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Artículo moldeado según la reivindicación 7, en el que el artículo moldeado es uno preparado mediante moldeo por inyección.
9. Artículo moldeado según la reivindicación 7, en el que el artículo moldeado es uno preparado mediante moldeo por extrusión.
- 45 10. Artículo moldeado según la reivindicación 7, en el que el artículo moldeado es uno preparado mediante moldeo por compresión.