

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 607**

51 Int. Cl.:

C08L 77/06	(2006.01)
C08G 69/26	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08K 7/06	(2006.01)
C08L 101/08	(2006.01)
F16L 11/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2012 PCT/JP2012/000162**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2012 WO12098840**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2012 E 12737183 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2666823**

54 Título: **Composición de resina y artículo moldeado que contiene la misma**

30 Prioridad:

17.01.2011 JP 2011007307
03.06.2011 JP 2011125742

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.07.2017

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

KUMAZAWA, HIROE;
YAMASAKI, HIROKI;
SUZUKI, HIDEAKI y
TAMURA, KOZO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 626 607 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 y artículo moldeado que contiene la misma

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida conductora que tiene excelente conductividad eléctrica, resistencia al impacto a baja temperatura, propiedades de barrera de combustible y moldeabilidad y a un artículo moldeado que contiene la composición de resina de poliamida.

Antecedentes de la técnica

10 Las resinas generalmente son materiales eléctricamente aislantes, pero a menudo se necesita que sean eléctricamente conductoras para uso como materiales para componentes eléctricos y electrónicos, componentes de automóviles, etc. Los componentes de automóviles son, por ejemplo, tuberías de combustible y tanques de combustible. Dado que esos componentes están cargados electrostáticamente por la fricción generada por el paso de un combustible a través del mismo, deben ser eléctricamente conductores para eliminar esta carga electrostática.

15 En los últimos años, se ha requerido que los componentes de automóviles tales como tuberías de combustible y tanques de combustible tengan alta resistencia al calor, alta resistencia al impacto (en particular, a bajas temperaturas), altas propiedades de barrera de combustible, y buena moldeabilidad, además de conductividad.

20 La técnica más común para impartirle conductividad a las resinas consiste en añadirles un relleno conductor tal como negro de carbón. Debido a que las resinas de poliamida tienen excelentes propiedades tales como resistencia al calor, se usan para tuberías de combustible y tanques de combustible de automóviles, y se sabe que el negro de carbón se añade a dichas resinas de poliamida para obtener resinas de poliamida conductoras (véase, por ejemplo, la Literatura de Patente 1 y la patente japonesa JP10-292106)

Listado de citaciones

Literatura de Patente

Literatura de Patente 1: patente japonesa JP 2008-179753A

Compendio de la invención

25 Problema técnico

30 Sin embargo, la adición de negro de carbón a resinas de poliamida puede causar un problema de reducción en la moldeabilidad de las resinas de poliamida debido a un aumento de la viscosidad en fusión de las mismas. Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de resina de poliamida conductora que no sólo tenga una viscosidad en fusión adecuada a pesar de la adición de un relleno conductor a la misma, sino que también tenga una excelente moldeabilidad, conductividad, resistencia al impacto a baja temperatura y propiedades de barrera de combustible, y un artículo moldeado que contenga esta composición de resina de poliamida.

Solución al problema

35 Para resolver el problema técnico convencional mencionado anteriormente, los presentes inventores han hecho estudios intensivos. Como resultado, los inventores han encontrado que el problema anterior puede resolverse mediante una composición de resina de poliamida que contiene: una poliamida semiaromática que tiene una cantidad específica de grupos amino terminales; una resina modificada que ha sido modificada con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido; y un relleno conductor, en el cual el número de moles de los grupos amino terminales de la poliamida usada y el número de moles de los grupos carboxilos y los grupos anhídrido de ácido de la resina modificada usada se definen respectivamente para caer dentro de intervalos específicos. De ese modo, han completado la presente invención.

45 La presente invención es una composición de resina de poliamida que contiene: una poliamida (A) que contiene: unidades de ácido dicarboxílico que contienen de 50 a 100% en mol de unidades de ácido tereftálico y/o unidades de ácido naftalenodicarboxílico; y unidades de diamina que contienen de 60 a 100% en mol de unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, teniendo la poliamida (A) grupos amino terminales ($[NH_2]$) en una cantidad de 5 a 60 $\mu\text{mol/g}$; una resina modificada (B) que ha sido modificada con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido; y un relleno conductor (C). La composición de resina de poliamida contiene de 40 a 96,5 partes en masa de la poliamida (A), de 3 a 30 partes en masa de la resina modificada (B), y de 0,5 a 30 partes en masa del relleno conductor (C), con respecto a 100 partes en masa de la totalidad de la poliamida (A), de la resina modificada (B) y del relleno conductor (C). Una diferencia ($M_i - M_{ii}$) entre el número de moles (M_i) de los grupos amino terminales de la poliamida (A) y el número de moles (M_{ii}) de los grupos carboxilo y los grupos anhídrido de ácido de la resina modificada (B) en 1 g de la totalidad de la poliamida (A) y la resina modificada (B) es $-5,0 \mu\text{mol}$ o mayor y menor que $4,0 \mu\text{mol}$, y el número de moles (M_{ii}) es mayor que $4,0 \mu\text{mol}$, y en donde la resina modificada (B) es una resina en la cual por lo menos uno seleccionado del grupo que

consiste en una resina de poliolefina, una resina estirénica, una resina de polinitrilo, una resina de polimetacrilato, una resina de éster de polivinilo, una resina de cloruro de polivinilo, y una resina de flúor se ha modificado con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido.

La presente invención también es un artículo moldeado que contiene la composición de resina de poliamida.

- 5 La presente invención también es un tubo de combustible que incluye una capa que contiene la composición de resina de poliamida.

Efectos ventajosos de la invención

- 10 La presente invención puede proporcionar una composición de resina de poliamida conductora que no sólo tiene una viscosidad en fusión adecuada a pesar de la adición de un relleno conductor a la misma, sino que también tiene una excelente moldeabilidad, conductividad, resistencia al impacto a baja temperatura, y propiedades de barrera de combustible. Los artículos moldeados que contienen esta composición de resina de poliamida conductora son útiles en diversas aplicaciones y son adecuados en particular para tuberías de combustible.

Descripción de las realizaciones

- 15 La composición de resina de poliamida de la presente invención contiene: una poliamida (A), una resina modificada (B), y un relleno conductor (C). La poliamida (A) contiene: unidades de ácido dicarboxílico que contienen de 50 a 100% en mol de unidades de ácido tereftálico y/o unidades de ácido naftalenodicarboxílico; y unidades de diamina que contienen de 60 a 100% en mol de unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, y tiene grupos amino terminales ($[NH_2]$) en una cantidad de 5 a 60 $\mu\text{mol/g}$. La resina modificada (B) se ha modificado con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido.

- 20 Las unidades de ácido dicarboxílico que constituyen la poliamida (A) contienen de 50 a 100% en mol de unidades de ácido tereftálico y/o unidades de ácido naftalenodicarboxílico. Cuando el contenido de las unidades de ácido tereftálico y/o las unidades de ácido naftalenodicarboxílico en las unidades de ácido dicarboxílico es menor que 50% en mol, disminuye la resistencia al calor y propiedades de barrera de combustible de la composición de resina de poliamida resultante. Preferiblemente, el contenido de las unidades de ácido tereftálico y/o las unidades de ácido naftalenodicarboxílico en las unidades de ácido dicarboxílico está en el intervalo de 75 a 100% en mol y más preferiblemente en el intervalo de 90 a 100% en mol.

- 30 Las unidades de ácido dicarboxílico que constituyen la poliamida (A) pueden contener 50% en mol o menos de otras unidades de ácido dicarboxílico además de unidades de ácido tereftálico y/o unidades de ácido naftalenodicarboxílico, siempre que los efectos de la presente invención no se vean perjudicados. Ejemplos de las otras unidades de ácido dicarboxílico incluyen unidades derivadas de: ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metiladípico, ácido trimetiladípico, ácido pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido 2,2-dietilsuccínico, ácido azelaico, ácido sebácico, y ácido subérico; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido 35 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-fenilendioxidiacético, ácido 1,3-fenilendioxidiacético, ácido difénico, ácido difenilmetano-4,4'-dicarboxílico, ácido difenilsulfona-4,4'-dicarboxílico, y ácido 4,4'-bifenildicarboxílico. La poliamida (A) puede contener uno o una pluralidad de estos. Preferiblemente, el contenido de esas otras unidades de ácido dicarboxílico en las unidades de ácido dicarboxílico es de 25% en mol o menos, y más preferiblemente 10% en mol o menos. La poliamida (A) puede contener adicionalmente unidades derivadas de ácidos carboxílicos polivalentes tales como ácido trimelítico, ácido trimésico y ácido piromelítico siempre que la composición de resina de poliamida pueda moldearse en fusión.

- 45 Las unidades de diamina que constituyen la poliamida (A) contienen de 60 a 100% en mol de unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono. Cuando se usa la poliamida (A) que contiene unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono en esta proporción, la composición de resina de poliamida resultante tiene excelente tenacidad, capacidad de deslizamiento, resistencia al calor, moldeabilidad, baja absorbencia de agua, y propiedades de peso ligero. Preferiblemente, el contenido de las unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono en las unidades de diamina están en el intervalo de 75 a 100% en mol y más preferiblemente en el intervalo de 90 a 100% en mol

- 50 Ejemplos de las unidades de diamina alifática mencionadas anteriormente que tienen de 4 a 18 átomos de carbono incluyen unidades derivadas de: diaminas alifáticas lineales tales como 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, y 1,18-octadecanodiamina; y diaminas alifáticas ramificadas tales como 2-metil-1,3-propanodiamina, 2-metil-1,4-butanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 3-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. La poliamida (A) puede contener uno o una pluralidad de estos.

Preferiblemente, las unidades de diamina alifática mencionadas anteriormente que tienen de 4 a 18 átomos de carbono son unidades de diamina alifática que tienen de 6 a 18 átomos de carbono. Más preferiblemente, las unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono son unidades de 1,9-nonanodiamina y/o unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina debido a que la composición de resina de poliamida resultante tiene mejor resistencia al calor, baja absorbencia de agua, y resistencia química. Cuando las unidades de diamina contienen ambas unidades de 1,9-nonanodiamina y unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina, la relación molar de las unidades de 1,9-nonanodiamina y las unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina (unidades de 1,9-nonanodiamina/unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina) está preferiblemente en el intervalo de 95/5 a 40/60, y más preferiblemente en el intervalo de 80/20 a 50/50.

Las unidades de diamina que constituyen la poliamida (A) pueden contener 40% en mol o menos de otras unidades de diamina a pesar de las unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de las otras unidades de diamina incluyen unidades derivadas de: diaminas alifáticas tales como etilendiamina, 1,2-propanodiamina, y 1,3-propanodiamina; diaminas alicíclicas tales como ciclohexanodiamina, metilciclohexanodiamina, e isoforonodiamina; y diaminas aromáticas tales como p-fenilendiamina, m-fenilendiamina, xililendiamina, 4,4'-diamino difenilmetano, 4,4'-diaminodifenilsulfona, y 4,4'-diaminodifeniléter. La poliamida (A) puede contener una o una pluralidad de estas. Preferiblemente, el contenido de esas otras unidades de diamina en las unidades de diamina es de 25% en mol o menos, y más preferiblemente de 10% en mol o menos.

La poliamida (A) puede contener unidades de ácido aminocarboxílico siempre que los efectos de la presente invención no se vean perjudicados. Ejemplos de las unidades de ácido aminocarboxílico incluyen unidades derivadas de ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminoundecanoico, etc. La poliamida (A) puede contener una o una pluralidad de unidades de ácido aminocarboxílico. Preferiblemente, el contenido de las unidades de ácido aminocarboxílico en la poliamida (A) es de 40% en mol o menos, más preferiblemente de 20% en mol o menos, y además preferiblemente de 10% en mol o menos, con respecto al 100% en mol de todas las unidades de monómeros que constituyen la poliamida (A).

La poliamida (A) puede contener unidades de lactama siempre que los efectos de la presente invención no se vean perjudicados. Ejemplos de unidades de lactama incluyen unidades derivadas de caprolactama, laurilactama, etc. La poliamida (A) puede contener una pluralidad de diversas unidades de lactama. Preferiblemente, el contenido de las unidades de lactama en la poliamida (A) es de 40% en mol o menos, más preferiblemente de 20% en mol o menos, y además preferiblemente de 10% en mol o menos, con respecto al 100% en mol de todas las unidades de monómeros que constituyen la poliamida (A).

Preferiblemente, 10% o más de grupos terminales de cadenas moleculares de la poliamida (A) están protegidas con un agente de terminación en el extremo de la cadena. Más preferiblemente, la relación de los grupos terminales de cadenas moleculares que están protegidas con el agente de terminación en el extremo de la cadena (relación de recubrimiento) es del 20% o más. Cuando se usa la poliamida (A) que tiene una relación de recubrimiento del 10% o más, la composición de resina de poliamida resultante tiene mejores propiedades físicas tales como estabilidad en fusión y resistencia al agua caliente.

El agente de terminación en el extremo de la cadena no está particularmente limitado, siempre que sea un compuesto monofuncional que sea reactivo con un grupo amino terminal o con un grupo carboxilo terminal de la poliamida. En vista de la reactividad y estabilidad de los extremos terminados se prefieren el ácido monocarboxílico o la monoamina, aunque se prefiere más el ácido monocarboxílico en vista de su fácil manejo. Adicionalmente, también pueden usarse anhídridos de ácido, monoisocianatos, haluros de monoácido, monoésteres, monoalcoholes, etc. como agente de terminación en el extremo de la cadena.

Los grupos ácidos monocarboxílicos usados como agente de terminación en el extremo de la cadena no están limitados, siempre que sean reactivos con un grupo amino. Ejemplos de estos incluyen: ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido pivalico, y ácido isobutírico; ácidos monocarboxílicos alicíclicos tal como ácido ciclohexanocarboxílico; ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido tuloico, ácido α -naftalencarboxílico, ácido β -naftalencarboxílico, ácido metilnaftalencarboxílico, y ácido fenilacético; y mezclas arbitrarias de éstos. Particularmente, se prefiere el ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, y ácido benzoico desde el punto de vista de la reactividad, estabilidad de los extremos terminados, precio, y similares.

Las monoaminas usadas como agente de terminación en el extremo de la cadena no están particularmente limitadas siempre que sean reactivas con un grupo carboxilo. Ejemplos de estas incluyen: monoaminas alifáticas tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, y dibutilamina; monoaminas alicíclicas tales como ciclohexilamina y dicitlohexilamina; monoaminas aromáticas tales como anilina, toluidina, difenilamina, y naftilamina; y mezclas arbitrarias de éstas. Particularmente, se prefieren butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, estearilamina, ciclohexilamina y anilina desde el punto de vista de la reactividad, punto de ebullición, estabilidad de los extremos terminados, precio, y similares.

La relación de recubrimiento de la poliamida (A) puede determinarse de la siguiente ecuación (1) mediante la medición del número de grupos carboxilo terminales que están presentes en la poliamida (A), el número de grupos amino terminales que están presentes en la poliamida (A), y el número de grupos terminales que están protegidos con el agente de terminación en el extremo de la cadena. En términos de exactitud y simplicidad, es preferible determinar los números de los respectivos grupos terminales por RMN-1H (Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear de Protón) sobre la base de los valores integrales de las señales características correspondientes respectivamente a éstos grupos terminales.

$$\text{Relación de terminación de extremo de cadena (\%)} = [(T - S) / T] \times 100 \quad (1)$$

en donde T representa el número total de grupos terminales de las cadenas moleculares (que normalmente es igual al doble del número de moléculas de poliamida) de la poliamida (A), y S representa el número total de grupos carboxilo terminales desprotegidos y grupos amino terminales desprotegidos.

La poliamida (A) puede producirse por un método arbitrario conocido como un método para producir poliamida. Por ejemplo, la poliamida (A) puede producirse por un método tal como un método de polimerización por disolución o un método de polimerización interfacial que usa cloruro de ácido y diamina como materias primas, o un método de polimerización por fusión, a método de polimerización en fase sólida o un método de polimerización por extrusión en fundido que usa ácido dicarboxílico y diamina como materias primas.

En la producción de la poliamida (A), por ejemplo, pueden añadirse ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, y sales y ésteres de los mismos como un catalizador además del agente de terminación en el extremo de la cadena anteriormente mencionado. Ejemplos de sales y ésteres incluyen: sales de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso con metales tales como potasio, sodio, magnesio, vanadio, calcio, cinc, cobalto, manganeso, estaño, tungsteno, germanio, titanio y antimonio; sales amónicas de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso; y éster etílico, éster isopropílico, éster butílico, éster hexilo, éster isodecilo, éster decílico, éster estearílico y éster fenílico de ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácido hipofosforoso.

Preferiblemente, la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la poliamida (A) está en el intervalo de 0,6 a 2,0 dl/g, más preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,9 dl/g, y además preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 1,8 dl/g, tal como se mide en ácido sulfúrico concentrado en condiciones de 30°C. Cuando se usa la poliamida (A) que tiene una viscosidad intrínseca menor que 0,6 dl/g, las propiedades mecánicas de la composición resina de poliamida resultante tienden a disminuir. Cuando se usa la poliamida (A) que tiene una viscosidad intrínseca mayor que 2,0 dl/g, la capacidad de fluidez de la composición de resina de poliamida resultante tiende a disminuir, resultando en una capacidad de moldeo reducida.

En la poliamida (A), la cantidad de grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) es de 5 a 60 $\mu\text{mol/g}$, preferiblemente en el intervalo de 5 a 50 $\mu\text{mol/g}$, y más preferiblemente en el intervalo de 5 a 30 $\mu\text{mol/g}$. Cuando la cantidad de grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) es menor que 5 $\mu\text{mol/g}$, la compatibilidad entre la poliamida y la resina modificada (B) es insuficiente. Cuando la cantidad de grupos amino terminales es mayor que 60 $\mu\text{mol/g}$, la conductividad, resistencia al calor a largo plazo, y resistencia a la soldadura disminuyen.

Puede producirse la poliamida (A) que tiene grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad en el intervalo anteriormente mencionado de la siguiente manera, por ejemplo.

Primero, se mezclan entre sí ácido dicarboxílico y diamina, y opcionalmente ácido aminocarboxílico, lactama, un catalizador y un agente de terminación en el extremo de la cadena para producir una sal de nilón. En la producción la sal de nilón, es preferible ajustar el número total de moles (X) de grupos carboxilos y el número total de moles (Y) de grupos amino contenidos en los materiales de reacción anteriores para satisfacer de ese modo la siguiente ecuación (2):

$$-0,5 \leq [(Y - X)/Y] \times 100 \leq 2,0 \quad (2)$$

debido a que la poliamida (A) que tiene grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 5 a 60 $\mu\text{mol/g}$ puede producirse más fácilmente. A continuación, se calienta la sal de nilón producida de ese modo a una temperatura de 200 a 250 °C para formar un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,10 a 0,60 dl/g a 30°C en ácido sulfúrico concentrado. A continuación, el prepolímero se polimeriza hasta un grado más alto, y de ese modo se puede obtener la poliamida (A) usada en la presente invención. Cuando la viscosidad intrínseca $[\eta]$ del prepolímero está en el intervalo de 0,10 a 0,60 dl/g, un desequilibrio en el número de moles de grupos carboxilo y grupos amino y una reducción en la tasa de polimerización son pequeños en la etapa de aumento del grado de polimerización, y de ese modo, la poliamida (A) resultante tiene una distribución de peso molecular más estrecha y tiene mejores propiedades y moldeabilidad. En el caso en donde se usa una polimerización en fase sólida en la etapa de aumento del grado de polimerización, es preferible realizar la polimerización bajo presión reducida o bajo una corriente de un gas inerte. Cuando la temperatura de polimerización está en el intervalo de 200 a 280°C, la tasa de polimerización es alta, la productividad es excelente, y pueden suprimirse efectivamente la coloración y gelificación de la poliamida (A). En el caso donde se usa una extrusora en la etapa de aumento del grado de polimerización, es preferible realizar la polimerización a una temperatura de 370°C o inferior. Cuando la polimerización se realiza bajo dichas condiciones, casi no se produce descomposición de la poliamida, resultando en que la poliamida (A) sufre menos

degradación.

La poliamida (A) que tiene una cantidad deseada de grupos amino terminales ($[NH_2]$) también puede obtenerse por el uso combinado de una pluralidad de poliamidas que tienen diferentes cantidades de grupos amino terminales ($[NH_2]$). En este caso, incluso si la poliamida (A) contiene una poliamida en la cual sólo la cantidad de grupos amino terminales ($[NH_2]$) está fuera del intervalo especificado en la presente invención, puede usarse en la presente invención siempre que la cantidad de grupos amino terminales ($[NH_2]$) en toda la poliamida (A) esté en el intervalo especificado en la presente invención. Cuando se usa una pluralidad de poliamidas en combinación, pueden premezclarse entre sí antes de ser amasadas en estado fundido con la resina modificada (B) y el relleno conductor (C), o pueden usarse sin estar premezcladas.

Como se usa en esta descripción de la memoria, la cantidad de grupos amino terminales ($[NH_2]$) se refiere a la cantidad (unidad: μmol) de grupos amino terminales contenidos en 1 g de la poliamida (A), y puede determinarse por titulación de neutralización con un indicador.

En la resina modificada (B) que ha sido modificada con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido, ejemplos del compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo incluyen ácidos carboxílicos α,β -insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, y ácido itacónico. Ejemplos del compuesto insaturado que tiene un grupo anhídrido de ácido incluyen anhídridos de ácido dicarboxílico que tienen un enlace α,β -insaturado, tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico. Como el compuesto insaturado tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido, se prefiere un anhídrido de ácido dicarboxílico que tiene un enlace α,β -insaturado, y es más preferido un anhídrido maleico.

Preferiblemente, el contenido de grupos carboxilos y grupos anhídrido de ácido en la resina modificada (B) está en el intervalo de 25 a 200 $\mu\text{mol/g}$, y más preferiblemente en el intervalo de 50 a 100 $\mu\text{mol/g}$. Cuando el contenido de los grupos funcionales anteriores es menor que 25 $\mu\text{mol/g}$, puede ser insuficiente el efecto de mejorar la resistencia al impacto. Por otro lado, cuando el contenido excede 200 $\mu\text{mol/g}$, la capacidad de fluidez de la composición de resina de poliamida resultante disminuye, lo cual puede causar una reducción en la moldeabilidad.

Ejemplos de la resina (sin modificar) como la resina base de la resina modificada (B) que ha sido modificada con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido usada en la presente invención incluyen: polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-propileno-dieno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-metacrilato de metilo, copolímero etileno-acrilato de etilo, y polibutadieno; copolímero estireno-etileno, copolímero estireno-propileno, copolímero estireno-buteno, y copolímero estireno-propileno-dieno; polimetacrilonitrilo, copolímero acrilonitrilo-estireno, copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno, y copolímero metacrilonitrilo-butadieno-estireno; poli(metacrilato de metilo) y poli(metacrilato de etilo); acetato de polivinilo; cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, y copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo; y fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, y copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno. Esas resinas pueden usarse solas, o pueden usarse dos o más de esas en combinación. Preferiblemente, la resina modificada (B) que ha sido modificada con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido es una resina en la cual, por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliolefina, una resina estirénica, una resina de polinitrilo, y una resina de flúor se ha modificado con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido, debido a que el artículo moldeado resultante ha mejorado adicionalmente la resistencia al impacto, las propiedades mecánicas y la resistencia al calor. Más preferiblemente, la resina modificada (B) es una resina en la cual por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-propileno-dieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, fluoruro de polivinilideno, y copolímero de etileno-tetrafluoroetileno se ha modificado con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido.

Como método de modificación que utiliza un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxílico y/o un grupo anhídrido de ácido, por ejemplo, se puede mencionar un método en el cual un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxílico y/o un grupo anhídrido de ácido se copolimeriza durante la producción de la resina anteriormente mencionada por polimerización por adición, y un método en el cual se injerta un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxílico y/o un grupo anhídrido de ácido a la resina anteriormente mencionada por reacción de injerto. Preferiblemente, la resina modificada (B) es una resina en la cual la resina anteriormente mencionada se ha modificado por reacción de injerto con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxílico y/o un grupo anhídrido de ácido.

Ejemplos del relleno conductor (C) usado en la presente invención incluyen rellenos particulados, escamosos, y fibrosos para impartirle conductividad a las resinas. Ejemplos de rellenos incluyen fibra de carbono, negro de carbón conductor, nanotubo de carbono, fibra metálica, polvo metálico, escamas metálicas, polvo de óxido metálico, y fibra

revestida de metal. Entre esos rellenos, el relleno conductor (C) es preferiblemente por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en fibra de carbono, negro de carbón conductor, y nanotubo de carbono debido a que sus gravedades específicas son bajas y su efecto transmisor de conductividad y efecto de refuerzo están bien equilibrados.

- 5 La fibra de carbono mencionada anteriormente puede ser fibra de carbono basada en brea o fibra de carbono basada en PAN, pero se prefiere la fibra de carbono basada en PAN debido a que es superior en términos de módulo de elasticidad y resistencia al impacto. La longitud media de fibra de la fibra de carbono en la mezcla amasada en estado fundido está preferiblemente en el intervalo de 10 μm a 10 mm, más preferiblemente en el intervalo de 50 μm a 5 mm, y además preferiblemente en el intervalo de 100 μm a 2 mm, en términos de la retención de buena moldeabilidad y de mejora de propiedades mecánicas y resistencia al calor de los artículos moldeados resultantes. La relación de aspecto de la fibra de carbono está preferiblemente en el intervalo de 1 a 3.000, y más preferiblemente en el intervalo de 10 a 500.

- 15 Como negro de carbón conductor mencionado anteriormente, puede usarse negro de carbón conductor disponible comercialmente. Ejemplos del negro de carbón conductor incluyen: Ketjen Black EC600JD y EC300J disponibles en Ketjen Black International Company; Vulcan XC72 y XC305 disponibles en Cabot; Printex XE2B disponible en Degussa; #5500 y #4500 disponibles en Tokai Carbon Co., Ltd.; y #5400B disponible en Mitsubishi Chemical Corporation.

- 20 El nanotubo de carbono mencionado anteriormente puede tener una estructura de una sola capa o una estructura multicapa. También pueden usarse materiales de carbono que tienen parcialmente una estructura de nanotubo de carbono. La forma del nanotubo de carbono no se limita a una forma cilíndrica, y puede enrollarse en espiral con una brea de 1 μm o menos. El nanotubo de carbono está disponible comercialmente. Ejemplos del nanotubo de carbono incluyen BAYTUBES C150P (Bayer Material Science), NANOCYL NC7000 (Nanocyl), VGCF-X (Showa Denko K.K.), y fibrillas BN (Hyperion Catalysis International). Los nanotubos de carbono también se denominan fibrillas de grafito o fibrillas de carbono. El diámetro del nanotubo de carbono es preferiblemente de 0,5 a 100 nm, y más preferiblemente de 1 a 30 nm. Cuando el diámetro del nanotubo de carbono es menor que 0,5 nm, la capacidad de dispersión tiende a disminuir, lo cual puede causar una reducción en la conductividad. Por otro lado, cuando el diámetro es mayor que 100 nm, la apariencia de los artículos moldeados resultantes tiende a deteriorarse, y la conductividad puede disminuir. Preferiblemente, la relación de aspecto del nanotubo de carbono es 5 o mayor. Cuando la relación de aspecto es menor que 5, la conductividad puede disminuir.

- 30 La composición de resina de poliamida de la presente invención puede contener opcionalmente otras resinas además de la poliamida (A) y la resina modificada (B), otros rellenos además del relleno conductor (C), y otros componentes tales como un agente de nucleación, un estabilizador de calor o luz, un antioxidante, un estabilizador que contiene cobre, un colorante, un agente antiestático, un plasticizador, un lubricante, un retardante de llama, y un retardante de llama sinérgico.

- 35 Ejemplos de otras resinas incluyen: resinas de poliolefina tales como polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-propileno-dieno, copolímero de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado, copolímero de etileno-ácido acrílico, copolímero de etileno-ácido metacrílico, copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-metacrilato de metilo, copolímero etileno-acrilato de etilo, y polibutadieno; resinas de poliéster tales como tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, naftalato de polibutileno, isoftalato de polietileno, poliarilato, y poliéster de cristal líquido; resinas de poliéter tales como poliacetal y óxido de polifenileno; resinas de polisulfona tales como polisulfona y polietersulfona; resinas de politioéter tales como sulfuro de polifenileno y politioéter sulfona; resinas de policetona tales como poliéter éter cetona y polialil éter cetona; resinas estirénicas tales como copolímero estireno-etileno, copolímero estireno-propileno, copolímero estireno-buteno, y copolímero estireno-propileno-dieno; resinas de polinitrilo tales como poliacrilonitrilo, polimetacrilonitrilo, copolímero acrilonitrilo-estireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y copolímero metacrilonitrilo-butadieno-estireno; resinas de polimetacrilato tales como poli(metacrilato de metilo) y poli(metacrilato de etilo); resinas de ésteres de polivinilo tales como acetato de polivinilo; resinas de cloruro de polivinilo tales como cloruro de polivinilideno, cloruro de polivinilo, copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, y copolímero de cloruro de vinilideno-acrilato de metilo; resinas de celulosa tales como acetato de celulosa y butirato de celulosa; resinas de flúor tales como fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, y copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno; resinas de policarbonato; resina de poliimida tales como poliimida termoplástica, poliamidaimida, y polieterimida; resinas de poliuretano termoplásticas; y resinas de poliamida (excepto para la poliamida (A)) tal como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 6,10, poliamida 6,12, poliamida 11, poliamida 12, poli(meta-xilileno adipamida) (MXD6), poli(pentametileno tereftalamida), poli[bis(4 - aminociclohexil) metano dodecamida] (PACM12), y resinas de poliamida obtenidas mediante el uso de una o una pluralidad de diaminas y ácidos dicarboxílicos que están en las materias primas de esas poliamidas.

- 60 Ejemplos de otros rellenos incluyen: rellenos fibrosos tales como fibra de vidrio; rellenos en polvo tales como carbonato de calcio, wollastonita, sílice, sílice-alúmina, alúmina, dióxido de titanio, titanato de potasio, hidróxido de

magnesio, y disulfuro de molibdeno; y rellenos escamosos tales como hidrotalcita, escamas de vidrio, mica, arcilla, montmorillonita, y caolín.

El agente de nucleación no está particularmente limitado siempre que se use comúnmente como un agente de nucleación para resinas de poliamida. Ejemplos del agente de nucleación incluyen talco, estearato de calcio, estearato de aluminio, estearato de bario, estearato de cinc, óxido de antimonio, óxido de magnesio, y mezclas arbitrarias de éstos. Entre estos, se prefiere el talco debido a que es muy eficaz para aumentar la tasa de cristalización de resinas de poliamida. El agente de nucleación puede tratarse con un agente de acoplamiento de silano, agente de acoplamiento de titanio, o similar, para mejorar la compatibilidad con resinas de poliamida.

El estabilizador de calor o luz y el antioxidante no están particularmente limitados siempre que se usen comúnmente como estabilizadores para resinas de poliamida. Ejemplos del estabilizador incluyen compuestos de fenol con impedimento, compuestos de amina con impedimento, compuestos de fenilendiamina, compuestos de fenol, compuestos de benzotriazol, compuestos de benzofenona, compuestos de fenil saliacilato, compuestos epoxídicos, compuestos de fosfito, compuestos de fosfonita, compuestos de fósforo, compuestos de tio, compuestos de tioéter, compuestos de estaño, y haluros metálicos. Preferiblemente, el estabilizador es un haluro (tal como un cloruro, un bromuro o un yoduro) de un metal del Grupo I de la Tabla Periódica (tal como sodio, potasio o litio), un haluro de cobre (I) (tal como cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I) o yoduro de cobre (I)), o una mezcla de un haluro de un metal del Grupo I de la Tabla Periódica y un haluro de cobre (I). Un haluro de cobre (I) es más preferido.

El plasticizador no está particularmente limitado siempre que se use comúnmente como un plasticizador para resinas de poliamida. Ejemplos del plasticizador incluyen compuestos de alquilamida de ácido benenosulfónico, compuestos de alquilamida de ácido tuloenosulfónico, y compuestos de éster alquílico de ácido hidroxibenzoico.

El lubricante no está particularmente limitado siempre que se use comúnmente como un lubricante para resinas de poliamida. Ejemplos del lubricante incluyen compuestos de ácidos grasos superiores, compuestos de oxígeno de ácidos grasos, compuestos de amidas de ácidos grasos, compuestos de amidas de ácidos grasos de alquilen-bis, compuestos de ésteres de ácidos grasos, y compuestos de jabón metálico. Se prefieren compuestos de amidas de ácidos grasos, por ejemplo, amida de ácido esteárico, amida de ácido palmítico, metileno bis-estearilamida, y etileno bis-estearilamida debido a que son muy eficaces para la lubricación externa.

Preferiblemente, el contenido de estos otros componentes en la composición de resina de poliamida es de 50% en masa o menos, más preferiblemente de 20% en masa o menos, y además preferiblemente de 5% en masa o menos.

La composición de resina de poliamida de la presente invención contiene la poliamida (A) anteriormente mencionada, la resina modificada (B) que ha sido modificada con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido, el relleno conductor (C), y opcionalmente los otros componentes anteriormente mencionados. El contenido de la poliamida (A), la resina modificada (B), y el relleno conductor (C) es de 40 a 96,5 partes en masa, de 3 a 30 partes en masa, y de 0,5 a 30 partes en masa, respectivamente, con respecto a 100 partes en masa de la totalidad de la poliamida (A), la resina modificada (B) y el relleno conductor (C). Preferiblemente, el contenido de la poliamida (A), la resina modificada (B), y el relleno conductor (C) es de 60 a 94,5 partes en masa, de 5 a 20 partes en masa, y de 0,5 a 20 partes en masa, respectivamente, y más preferiblemente, de 65 a 94 partes en masa, de 5 a 20 partes en masa, y de 1 a 15 partes en masa, respectivamente.

La composición de resina de poliamida de la presente invención ha mejorado la resistencia al impacto y la rotura por alargamiento por tracción, debido a que los grupos amino terminales de la poliamida (A) reaccionan con los grupos carboxilos y/o con los grupos anhídrido de ácido de la resina modificada (B) y aumenta la afinidad interfacial entre la fase (A) y la fase (B). Sin embargo, cuando la reacción es insuficiente, no se obtiene el efecto de mejorar la resistencia al impacto, etc., y cuando la reacción es excesiva, la viscosidad de fusión excede el intervalo adecuado. De ese modo, en la composición de resina de poliamida de la presente invención, la diferencia ($M_I - M_{II}$) entre el número de moles (M_I) de los grupos amino terminales de la poliamida (A) y el número de moles (M_{II}) de los grupos carboxilos y de los grupos anhídrido de ácido de la resina modificada (B) en 1 g de la totalidad de la poliamida (A) y la resina modificada (B) necesita ser $-5,0 \mu\text{mol}$ o mayor y menor que $4,0 \mu\text{mol}$, y M_{II} necesita ser mayor que $4,0 \mu\text{mol}$. Cuando la diferencia ($M_I - M_{II}$) está fuera del intervalo anteriormente mencionado, ocurre un aumento en la viscosidad de fusión de la composición de resina de poliamida o un aumento en la viscosidad de la composición de resina de poliamida por calor. Cuando M_{II} es $4,0 \mu\text{mol}$ o menor, la resistencia al impacto de la composición disminuye. Desde el punto de vista de mantener la viscosidad de fusión en el intervalo adecuado y de mejorar la resistencia al impacto y su moldeabilidad, la diferencia ($M_I - M_{II}$) es preferiblemente $-5,0 \mu\text{mol}$ o mayor y $2,0 \mu\text{mol}$ o menor, y más preferiblemente, $-1,0 \mu\text{mol}$ o mayor y $1,0 \mu\text{mol}$ o menor.

El número de moles de los grupos amino terminales de la poliamida (A) y el número de moles de los grupos carboxilos y los grupos anhídrido de ácido de la resina modificada (B) en 1 g de la totalidad de la poliamida (A) y la resina modificada (B) pueden ser calculados usando el número de moles de grupos amino terminales en 1 g de la poliamida (A) y el número de moles de grupos carboxilos y grupos anhídrido de ácido en 1 g de la resina modificada (B) respectivamente, determinado por titulación de neutralización con un indicador y la relación del peso entre la poliamida (A) y la resina modificada (B).

El compuesto de resina de poliamida de la presente invención puede prepararse mediante la mezcla de la poliamida (A), la resina modificada (B), el relleno conductor (C), y opcionalmente los otros componentes anteriormente mencionados por un método conocido, por ejemplo, por fusión-amasado. Puede usarse cualquier método de fusión-amasado convencional como el método de fusión-amasado. Por ejemplo, puede usarse una máquina de amasado tal como una extrusora de un husillo, una extrusora de doble husillo, una amasadora, o una mezcladora Banbury para el amasado en fusión. El tipo de máquina usada para el amasado en fusión y las condiciones de los mismos no están particularmente limitados. Por ejemplo, la composición de resina de poliamida de la presente invención puede obtenerse por amasado a temperaturas que varían desde aproximadamente 280 a 350°C durante 1 a 30 minutos. En esta descripción, fusión-amasado significa que se realiza el amasado en condiciones en que por lo menos la poliamida (A) se funde.

Para obtener la composición de resina de poliamida de la presente invención por fusión-amasado, es preferible amasar en estado fundido la poliamida (A) y la resina modificada (B) en una extrusora o similar y alimentar lateralmente el relleno conductor (C) a través de un puerto de alimentación intermedio o posterior de la extrusora o similar, debido a que la composición de resina de poliamida resultante tiene mejores propiedades mecánicas.

Los siguientes métodos de amasado también pueden usarse preferiblemente: un método de premezclar la poliamida (A), la resina modificada (B) y el relleno conductor (C), y después alimentar con toda la mezcla resultante una extrusora de doble husillo de tipo co-rotativa (a) proporcionada con por lo menos un puerto de alimentación inicial y por lo menos un puerto de alimentación posterior a través del puerto de alimentación inicial de la misma para amasar en estado fundido la mezcla [método de amasado A]; un método de premezclar una parte o la totalidad de la poliamida (A) fundida y el relleno conductor (C) para preparar un lote matriz, mezclar este lote matriz, la parte restante de la poliamida (A) y la resina modificada (B), y después alimentar con la mezcla resultante la extrusora de doble husillo de tipo co-rotativa (a) anterior, a través del puerto de alimentación inicial de la misma, para amasar en estado fundido la mezcla [método de amasado B]; un método de premezclar la poliamida (A) y el relleno conductor (C), alimentando con la mezcla resultante la extrusora de doble husillo de tipo co-rotativa (a) anterior, a través del puerto de alimentación inicial de la misma, para amasar en estado fundido la mezcla y después alimentar la resina modificada (B) a través de su puerto de alimentación posterior para amasar en estado fundido la mezcla resultante [método de amasado C]; un método de premezclar una parte o la totalidad de la poliamida (A) fundida y el material conductor para preparar un lote matriz, mezclando este lote matriz y la parte restante de la poliamida (A), alimentando la extrusora de doble husillo de tipo co-rotativa (a) anterior con la mezcla resultante a través del puerto de alimentación inicial de la misma para amasar en estado fundido la mezcla, y después alimentar la resina modificada (B) a través del puerto de alimentación posterior de la misma para amasar en estado fundido la mezcla resultante [método de amasado D]; y un método de premezclar una parte o la totalidad de la poliamida (A) y la resina modificada (B), alimentando la mezcla resultante en la extrusora de doble husillo de tipo co-rotativa (a) anterior a través del puerto de alimentación inicial de la misma para amasar en estado fundido la mezcla, y después alimentar el relleno conductor (C) y la parte restante de la poliamida (A) a través del puerto de alimentación posterior de la misma para amasar en estado fundido la mezcla resultante [método de amasado E].

La composición de la resina de poliamida de la presente invención tiene una viscosidad de fusión adecuada, una excelente moldeabilidad, y conductividad. Además, la composición de resina de poliamida tiene tanto excelente tenacidad como resistencia al impacto y alargamiento, y excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, y además tiene excelentes propiedades tales como propiedades de barrera de combustible, resistencia al calor, baja absorbencia de agua, resistencia química, y resistencia al calor a largo plazo. Por lo tanto, los artículos moldeados que contienen la composición de resina de poliamida de la presente invención son útiles en diversas aplicaciones.

La composición de resina de poliamida de la presente invención puede moldearse por un método de moldeo, tal como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por presión, moldeo por insuflación de aire comprimido, moldeo por calandria o moldeo por fundido, que se usa comúnmente para composiciones poliméricas termoplásticas, según el tipo, propósito, forma, etc. de un artículo moldeado deseado. También puede ser usado un método combinado de estos métodos de moldeo. Además, también es posible moldear la composición de resina de poliamida de la presente invención con otro polímero, etc. por moldeo de compuestos.

Las aplicaciones adecuadas de los artículos moldeados que contienen la composición de resina de poliamida de la presente invención son componentes de sistema de combustible tales como tapas de combustible, tanques de combustible, módulos de emisor de combustible, válvulas de corte de combustible, bidones, y tuberías de combustible. Estos componentes de sistema de combustible pueden usarse para diversas máquinas equipadas con motores de combustible tales como motores de gasolina y motores diesel, por ejemplo, automóviles, tractores, cultivadores, desarbustadoras, podadoras, y sierras de cadena.

El artículo moldeado se usa adecuadamente para tuberías de combustible entre esos componentes de sistema de combustible en vista de sus propiedades. Las tuberías de combustible se pueden usar de manera particularmente adecuada, como aquellas para automóviles. Ejemplos de tuberías de combustible para automóviles incluyen tubos del depósito de combustible, tubos de descarga de combustible, cuello del depósito de combustible, y conectores rápidos.

Un tubo de combustible puede obtenerse, por ejemplo, por moldeo por extrusión en un tubo. Con respecto a una estructura de capa de la tubería de combustible, la tubería de combustible tiene una única capa en la que se moldea la composición de resina de poliamida de la presente invención, o tiene una estructura multicapa que tiene dos o más capas, en la cual, por lo menos una de las capas contiene la composición de resina de poliamida de la presente invención. Preferiblemente, la tubería de combustible tiene una estructura multicapa que tiene dos o más capas, en la cual la composición de resina de poliamida de la presente invención se usa para la capa más interna. En la tubería de combustible que tiene una estructura multicapa, las capas distintas de la capa que contiene la composición de resina de poliamida de la presente invención pueden ser otras capas de composición de resina, una capa de caucho, una capa de fibra de refuerzo, etc.

Ejemplos específicos de materiales para las otras capas de la tubería de combustible incluyen: resinas de poliéster tales como tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, naftalato de polibutileno, e isoftalato de polietileno; resinas de flúor tales como copolímero de etileno-tetrafluoroetileno, policlorotrifluoroetileno, copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno, copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, y copolímero de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno; resinas de poliolefina tales como polietileno, polipropileno, y poliestireno; copolímero de etileno-acetato de vinilo saponificado; poliacetil; sulfuro de polifenileno; y resinas de poliamida tales como poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 610, poliamida 612, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6T, poliamida 9T, poliamida 10T, poliamida 6T/copolímero de poliamida 11, poliamida 6T/copolímero de poliamida 12, poliamida 6T/copolímero de poliamida 66, poliamida 6T/copolímero de poliamida 6I, poliamida 6T/poliamida 6I/copolímero de poliamida 66, hexametilendiamina/2-metilo-1,5-pentametilendiamina/copolímero de ácido tereftálico, poli(metaxilileno adipamida) (MXD6), poli(pentametileno tereftalamida), y resinas de poliamida obtenidas usando una o una pluralidad de diaminas y ácidos dicarboxílicos que son las materias primas de estas poliamidas.

El artículo que contiene la composición de resina de poliamida de la presente invención puede usarse en diversas aplicaciones. Ejemplos de éstas incluyen: componentes exteriores para automóviles tales como parrillas de radiador, alerones traseros, tapas de ruedas, cubrerruedas, rejillas de ventilación del cubretablero, rejillas de salida de aire, tomas de aire, protuberancias del capó, guardabarros, y puertas traseras; componentes de la sala de máquinas para automóviles tales como tapa de balancines, soportes del motor, colectores de admisión de aire, cuerpos de mariposa, tubos de filtro de aire, tanques del radiador, soportes del radiador, entradas de bombas de agua; salidas de bombas de agua, cajas de termostato, ventiladores de refrigeración, cubiertas de ventilador, cárteres de aceite, bastidores del filtro de aceites, tapas del filtro de aceite, medidor del nivel de aceite, correas de distribución, tapas de correas de distribución, y cubiertas de motor; componentes del sistema de accionamiento para automóviles tales como carcasas de palancas de marchas y ejes de hélices; componentes de chasis para automóviles tales como barras de unión estabilizadoras; componentes funcionales para automóviles tales como reguladores de ventanas, cerraduras de puertas, manijas de puertas, soportes para espejos retrovisores exteriores, pedales del acelerador, módulos de pedal, anillos de sellado, cojinetes, retenedores del cojinete, engranajes, y actuadores; componentes electrónicos para automóviles tales como conectores de mazo de cables, bloques de relé, carcasas de sensores, encapsulados, bobinas de encendido, y tapas del distribuidor; y componentes eléctricos y electrónicos tales como conectores y reflectores LED.

Ejemplos

La presente invención se describirá específicamente con referencia a ejemplos, pero la presente invención no se limita en modo alguno a estos ejemplos. A continuación se muestran el método para evaluar la cantidad de grupos amino terminales ($[NH_2]$) y el contenido de grupos carboxilos y grupos anhídrido de ácido, el método para producir artículos moldeados (muestras), y los métodos para evaluar la conductividad, resistencia al impacto, viscosidad de fusión y un cambio en la viscosidad de fusión, y propiedades de barrera de combustible.

(1) Medición de la cantidad de grupos amino terminales ($[NH_2]$) de la poliamida (A) y el contenido de grupos carboxilos y grupos anhídrido de ácido de la resina modificada (B)

Se disolvió 1 g de la poliamida (A) en 35 mL de fenol, y se le añadieron 2 mL de metanol. De ese modo, se obtuvo una disolución de muestra. La titulación de la disolución de muestra se realizó con 0,01 N de HCl acuoso y azul de timol como indicador para determinar la cantidad de grupos amino terminales ($[NH_2]$, unidad: $\mu\text{mol/g}$). Se disolvieron 5 g de la resina modificada (B) en la forma de gránulos en 170 mL de tolueno, y se le añadieron 30 mL de etanol para obtener una disolución de muestra. Después, la titulación de neutralización de la disolución de muestra se realizó con una disolución de etanol de 0,1 N de KOH y fenolftaleína como indicador para determinar el contenido de grupos carboxilos y grupos anhídrido de ácido de la resina modificada (B).

(2) Producción de artículos moldeados (muestras)

Se usó una máquina de moldeo por inyección (fuerza de sujeción: 80 toneladas, diámetro del tornillo: 432 mm) fabricada por TOSHIBA MACHINE Co., Ltd. Para moldear cada composición de resina de poliamida en un molde que tiene una corredera en forma de T o un molde de apilamiento doble que tiene una corredera en forma de T bajo las condiciones de una temperatura del cilindro de 320°C y una temperatura del molde de 150°C. De ese modo, se produjeron muestras.

(3) Evaluación de conductividad

5 Para cada una de las muestras producidas por los métodos anteriormente mencionados, se midió la resistividad superficial en un punto en el centro de la muestra a un voltaje aplicado de 90 V usando un medidor de baja resistividad ("Loresta GP" fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.), según la norma ASTM D257. Se midieron las resistividades superficiales de cinco muestras diferentes, y se evaluó la conductividad usando su media aritmética como su (promedio) resistividad superficial.

(4) Evaluación de resistencia al impacto

10 Para cada una de las muestras producidas por los métodos anteriormente mencionados, se midió el valor de impacto Izod con muescas a 23°C y -40°C usando un ensayo de impacto Izod (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.), según la norma ASTM D256. Después se evaluó la resistencia al impacto.

(5) Evaluación de viscosidad de fusión

La viscosidad de fusión de cada una de las composiciones de resina de poliamidas se midió bajo las condiciones de una temperatura de medición de 310°C, un tiempo de fusión de 4 minutos, y una velocidad de cizallamiento de 122 s⁻¹, usando un Capirograph (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.).

15 (6) Evaluación del cambio en la viscosidad de fusión

20 Los valores MFR (Índice del Flujo de Fusión, por sus siglas en inglés) de cada una de las composiciones de resina de poliamidas se midieron bajo las condiciones de una temperatura de medición de 310°C, una carga de 5 kg, y un tiempo de fusión de 4 minutos y un tiempo de fusión de 15 minutos, usando un indexador de fusión (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.), y se compararon los valores MFR (Índice del Flujo de Fusión, por sus siglas en inglés) a los 15 minutos y 4 minutos. En las Tablas 3 y 4, se muestran los resultados con signos positivos (+) cuando los valores MFR (Índice del Flujo de Fusión, por sus siglas en inglés) a los 15 minutos son mayores que aquellos medidos a los 4 minutos, y con signos negativos (-) cuando los valores MFR (Índice del Flujo de Fusión, por sus siglas en inglés) a los 15 minutos son más pequeños que aquellos medidos a los 4 minutos.

(7) Propiedades de barrera de combustible

25 Se produjo una película con un diámetro de 100 mm y un espesor de 150 µm a partir de cada una de las composiciones de resina de poliamidas. El coeficiente de permeación se midió en una atmósfera a 40°C y 65 RH%, usando un dispositivo de medición de permeación de líquidos (fabricado por GTR Tec Corporation). Se utilizó un combustible simulado de isooctano/etanol/tolueno con una relación de volumen de 45/10/45 como disolvente para la medición.

30 [Ejemplo de Referencia 1] Producción de poliamida semiaromática (PA9T-1)

35 Se pusieron 9.922,1 g (59,73 moles) de ácido tereftálico, 9.497,4 g (60,00 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [relación molar de la primera a la última 50:50], 67,2 g (0,55 moles) de ácido benzoico, 19,5 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y se reemplazó su atmósfera por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca [µ] de 0,16 dl/g. Este prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 265°C, una viscosidad intrínseca [η] de 1,60 dl/g, grupos amino terminales ([NH₂]) en una cantidad de 3 µmol/g, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 65 µmol/g, y una relación de recubrimiento de 30%. Esta poliamida es abreviada como "PA9T-1".

[Ejemplo de Referencia 2] Producción de poliamida semiaromática (PA9T-2)

50 Se pusieron 9.947,9 g (58,88 moles) de ácido tereftálico, 9.734,8 g (61,50 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metil-1,8-octanodiamina [relación molar de la primera a la última de 50:50], 29,3 g (0,24 moles) de ácido benzoico, 19,7 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y su atmósfera se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba

55

gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,14 dl/g. Éste prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 256°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,60 dl/g, grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 80 $\mu\text{mol/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 5 $\mu\text{mol/g}$, y una relación de recubrimiento de 12%. Esta poliamida es abreviada como "PA9T-2".

[Ejemplo de Referencia 3] Producción de poliamida semiaromática (PA9T-3)

Se pusieron 9.868,1 g (59,40 moles) de ácido tereftálico, 9.734,8 g (61,50 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metilo-1,8-octanodiamina [relación molar de la primera a la última de 50:50], 146,5 g (1,20 moles) de ácido benzoico, 19,7 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y su atmósfera se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,14 dl/g. Este prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 265°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,20 dl/g, grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 80 $\mu\text{mol/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 5 $\mu\text{mol/g}$, y una relación de recubrimiento de 42%. Esta poliamida es abreviada como "PA9T-3".

[Ejemplo de Referencia 4] Producción de poliamida semiaromática (PA9T-4)

Se pusieron 9.843,2 g (59,25 moles) de ácido tereftálico, 9.497,4 g (60,00 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metilo-1,8-octanodiamina [relación molar de la primera a la última de 50:50], 183,2 g (1,50 moles) de ácido benzoico, 19,5 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y su atmósfera se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g. Este prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 256°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,20 dl/g, grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 31 $\mu\text{mol/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 65 $\mu\text{mol/g}$, y una relación de recubrimiento de 54%. Esta poliamida es abreviada como "PA9T-4".

[Ejemplo de Referencia 5] Producción de poliamida semiaromática (PA9T-5)

Se pusieron 9.870,6 g (59,42 moles) de ácido tereftálico, 9.497,4 g (60,00 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metilo-1,8-octanodiamina [relación molar de la primera a la última de 50:50], 142,9 g (1,17 moles) de ácido benzoico, 19,5 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y su atmósfera se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g. Este prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 265°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,30 dl/g, grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 10 $\mu\text{mol/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 60 $\mu\text{mol/g}$, y una relación de recubrimiento de 46%. Esta poliamida es abreviada como "PA9T-5".

60

[Ejemplo de Referencia 6] Producción de poliamida semiaromática (PA6T)

Se pusieron 9.883,1 g (59,49 moles) de ácido tereftálico, 6.972,6 g (60,00 moles) de una mezcla de 1,6 hexanodiamina y 2-metilo-1,5-pentanodiamina [relación molar de la primera a la última de 50:50], 124,6 g (1,02 moles) de ácido benzoico, 17,0 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y su atmósfera se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g. Este prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 315°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,30 dl/g, grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 10 $\mu\text{mol/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 59 $\mu\text{mol/g}$, y una relación de recubrimiento de 47%. Esta poliamida es abreviada como "PA6T".

[Ejemplo de Referencia 7] Producción de poliamida semiaromática (PA10T)

Se pusieron 9.861,5 g (59,36 moles) de ácido tereftálico, 10.339,2 g (60,00 moles) de 1,10-decanodiamina, 156,3 g (1,28 moles) de ácido benzoico, 20,4 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y su atmósfera se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g. Este prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 318°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,30 dl/g, grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 10 $\mu\text{mol/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 58 $\mu\text{mol/g}$, y una relación de recubrimiento de 48%. Esta poliamida es abreviada como "PA10T".

[Ejemplo de Referencia 8] Producción de poliamida semiaromática (PA9N)

Se pusieron 2.823,3 g (59,32 moles) de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, 9.497,4 g (60,00 moles) de una mezcla de 1,9-nonanodiamina y 2-metilo-1,8-octanodiamina [relación molar de la primera a la última de 50:50], 167,3 g (1,37 moles) de ácido benzoico, 22,5 g de monohidrato de hipofosfito sódico (0,1 % en masa con respecto a la masa total de materias primas), y 5 litros de agua destilada en un autoclave con un volumen interno de 40 litros, y su atmósfera se reemplazó por nitrógeno. La mezcla se agitó a 100°C durante 30 minutos, y la temperatura dentro del autoclave se subió a 220°C durante 2 horas. En este punto, la presión dentro del autoclave se aumentó a 2 MPa. En este estado, la reacción se continuó durante 2 horas, y después la temperatura se subió a 230°C. Después, la temperatura se mantuvo a 230°C durante 2 horas, y la mezcla se hizo reaccionar mientras el vapor de agua se descargaba gradualmente y la presión se mantuvo a 2 MPa. A continuación, la presión se redujo a 1 MPa durante 30 minutos, y la reacción se continuó adicionalmente durante 1 hora. De ese modo, se obtuvo un prepolímero que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 0,16 dl/g. Este prepolímero se secó a 100°C bajo presión reducida durante 12 horas, y se trituró hasta el tamaño de partícula de 2 mm o menos. El resultante se sometió a polimerización en fase sólida a 230°C y 13 Pa (0,1 mmHg) durante 10 horas. De ese modo, se obtuvo una poliamida blanca que tiene un punto de fusión de 275°C, una viscosidad intrínseca $[\eta]$ de 1,30 dl/g, grupos amino terminales ($[\text{NH}_2]$) en una cantidad de 10 $\mu\text{mol/g}$, grupos carboxilo terminales en una cantidad de 58 $\mu\text{mol/g}$, y una relación de recubrimiento de 46%. Esta poliamida es abreviada como "PA9N".

En los Ejemplos y Ejemplos comparativos que siguen, se usaron las siguientes poliamidas (A), resinas modificadas (B) y rellenos conductores (C).

Poliamidas (A).

PA9T-1 a PA9T-5, PA6T, PA10T, y PA9N producidas en los Ejemplos de Referencia 1 a 8 mencionados anteriormente se usaron tal cual, o se usaron mezclas de las mismas en las proporciones mostradas en la Tabla 1 que está más adelante.

Resinas modificadas (B) EBR-1: copolímero de etileno-buteno modificado con anhídrido maleico ("TAFMER MH7020" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., contenido de grupo anhídrido de ácido: 100 $\mu\text{mol/g}$)

EBR-2: copolímero de etileno-buteno modificado con anhídrido maleico ("TAFMER MH7010" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., contenido de grupo anhídrido de ácido: 50 $\mu\text{mol/g}$)

EBR-3: copolímero de etileno-buteno modificado con anhídrido maleico ("TAFMER 30 MH7007" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., contenido de grupo anhídrido de ácido: 25 $\mu\text{mol/g}$)

- 5 EBR-4: copolímero de etileno-buteno modificado con anhídrido maleico ("TAFMER MH5010" fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., contenido de grupo anhídrido de ácido: 50 $\mu\text{mol/g}$)

Rellenos conductores (C)

CB: negro de carbón ("KB EC600JD" fabricado por Ketjen Black International Company)

- 10 CNT: nanotubo de carbono ("VGCF-X" fabricado por Showa Denko K.K., con un diámetro de 10 a 15 nm, una longitud de fibra de 3 μm , y una relación de aspecto de 200 a 300)

[Ejemplos 1 a 12 y Ejemplos Comparativos 1 a 9]

- 15 La poliamida (A), la resina modificada (B) y el relleno conductor (C) se amasaron en estado fundido en condiciones de una temperatura de cilindro de 320 a 340°C por un método (método de alimentación superior colectiva) en el cual se premezclaron en las proporciones mostradas en las Tabla 1 o 2 que están más adelante, y una extrusora de doble husillo se alimentó con la totalidad de la mezcla resultante ("BTN-32" fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.) a través del puerto de alimentación inicial de la misma, o por un método (método de alimentación lateral de elastómero) en el cual la poliamida (A) y el relleno conductor (C) se premezclaron y la extrusora de doble husillo se alimentó con la mezcla resultante a través del puerto de alimentación inicial de la misma para amasarla en estado fundido, y después se alimentó con la resina modificada (B) a través del puerto de alimentación posterior. Después, la mezcla resultante se extruyó, se enfrió, y se cortó en gránulos. De ese modo, se produjo una composición de resina de poliamida en la forma de gránulos. La composición resina de poliamidas así obtenidas se evaluaron para para diversas propiedades físicas. Las Tablas 3 y 4 a continuación muestran los resultados.
- 20

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
[Materias primas de composición de poliamida]												
poliamida (% en masa)												
PA9T-1	76,5	85	76,5		79,2							
PA9T-2	8,5		8,5		8,8							
PA9T-3				8,5								
PA9T-4				76,5								
PA9T-5						85	85	85	85			
PA6T										85		
PA10T											85	
PA9N												85
Cantidad de grupos amino terminales ($\mu\text{mol/g}$)	10	3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
[M] ($\mu\text{mol/g}$)	8,5	2,6	8,5	8,5	8,8	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Viscosidad intrínseca (dl/g)	1,6	1,6	1,6	1,2	1,6	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Elastómero modificado (% en masa)												
EBR-1												
EBR-2	15	15	15	15	12							
EBR-3												
EBR-4						15	15	15	15	15	15	15
Cantidad de grupos carboxilos/grupos anhídrido de ácido ($\mu\text{mol/g}$)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
[M _{ij}] ($\mu\text{mol/g}$)	7,5	7,5	7,5	7,5	6,0	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
[M _i] - [M _j] ($\mu\text{mol/g}$)	1	-5	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1
Relleno conductor (% en masa)												
CNT						2	3	4	6	2	2	2
CB	5	6	6	6	6							
Método de producción												
Método de producción 1 (alimentación superior colectiva)		0	0	0	0							
Método de producción 2 (alimentación lateral de elastómero)	0					0	0	0	0	0	0	0

Tabla 2

	Ej. Com. 1	Ej. Com. 2	Ej. Com. 3	Ej. Com. 4	Ej. Com. 5	Ej. Com. 6	Ej. Com. 7	Ej. Com. 8	Ej. Com. 9
[Materias primas de composición de poliamida]									
Poliamida (% en masa)									
PA9T-1	55,2	55,2		76,5	76,5				
PA9T-2	29,8	29,8	85	8,5	8,5				
PA9T-3						29,8	29,8	85	
PA9T-4						55,2	55,2		
PA9T-5									85
PA6T									
PA10T									
PA9N									
Cantidad de grupos amino terminales ($\mu\text{mol/g}$)	30	30	80	10	10	30	30	80	10
[M] ($\mu\text{mol/g}$)	25,5	25,5	68,0	8,5	8,5	25,5	25,5	68,0	8,5
Viscosidad intrínseca (dl/g)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,2	1,2	1,2	1,3
Elastómero modificado (% en masa)									
EBR-1				15					
EBR-2	15	15	15			15	15	15	15
EBR-3					15				
EBR-4									
Cantidad de grupos carboxilos/grupos anhídrido de ácido ($\mu\text{mol/g}$)	50	50	50	100	25	50	50	50	50
[M _{ij}] ($\mu\text{mol/g}$)	7,5	7,5	7,5	15,0	3,8	7,5	7,5	7,5	7,5
[M] - [M _{ij}] ($\mu\text{mol/g}$)	18	18	61	-7	5	18	18	61	1
Relleno conductor (% en masa)									
CNT						3	6	3	-
CB	5	6	6	6					
Método de producción									
Método de producción 1 (alimentación superior colectiva)			0	0	0				0
Método de producción 2 (alimentación lateral de elastómero)	0					0	0	0	

Tabla 3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
[Propiedades físicas de composición de poliamida]												
Resistencia específica de superficie (Ω/sq)	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ³	10 ²	10 ¹	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁴
Valor de impacto Izod (muescado)												
23°C (J/m)	860	150	190	150	165	1.067	972	872	600	1136	1041	954
-40°C (J/m)	270	95	120	90	95	222	200	195	160	230	208	198
Fluidez												
Viscosidad de fusión (Pa • s)	2.800	3.000	3.200	2.500	3.000	1.950	2.195	2.295	2.500	1.870	1.952	1.965
Cambio en la viscosidad de fusión (4 minutos → 15 minutos)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Propiedades de barrera de combustible												
Coefficiente de permeación (g • mm/m ² . día)	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8	1,0	0,3	0,2

Tabla 4

	Ej. Com. 1	Ej. Com. 2	Ej. Com. 3	Ej. Com. 4	Ej. Com. 5	Ej. Com. 6	Ej. Com. 7	Ej. Com. 8	Ej. Com. 9
[Propiedades físicas de composición de poliamida]									
Resistencia específica de superficie (Ω/sq)	10 ⁴	10 ⁴	>10 ⁷	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	10 ¹	10 ⁵	10 ¹⁶
Valor de impacto Izod (muescado)									
23°C (J/m)	870	200	300	400	140	1.069	660	1.166	1.010
-40°C (J/m)	280	135	135	140	80	220	176	240	860
Fluidez									
viscosidad de fusión (Pa • s)	3.200	3.400	4.500	4.200	2.800	2.415	2.750	2.634	2.200
Cambio en la viscosidad de fusión (4 minutos → 15 minutos)	+	+	+	-	-	+	+	+	-
propiedades de barrera de combustible									
Coefficiente de permeación (g • mm/m ² . día)	0,8	0,9	1,2	0,9	0,9	0,9	1,2	0,9	0,4

Como se puede ver en la Tabla 3, la composición resina de poliamidas de los ejemplos 1 a 12 que satisfacen los requisitos especificados en la presente invención tienen excelente conductividad, resistencia al impacto, propiedades de barrera de combustible y fluidez, y tienen valores negativos en el cambio en la viscosidad de fusión.

5 Las composiciones de resina de poliamidas obtenidas en los Ejemplos Comparativos 1 a 3 y 6 a 8 tuvieron valores positivos en el cambio en la viscosidad de fusión debido a que las diferencias ($M_I - M_{II}$) mencionados anteriormente eran demasiado grandes.

La composición de resina de poliamida obtenida en el Ejemplo Comparativo 4 tiene una alta viscosidad de fusión debido a que la diferencia ($M_I - M_{II}$) mencionada anteriormente era demasiado pequeña.

10 La composición de resina de poliamida obtenida en el Ejemplo Comparativo 5 tiene una resistencia al impacto deficiente debido a que los valores de M_{II} eran muy pequeños.

La composición de resina de poliamida obtenida en el Ejemplo Comparativo 9 tiene conductividad significativamente deficiente debido a que no contenía el relleno conductor (C).

Aplicabilidad industrial

15 Ya que la composición de resina de poliamida de la presente invención tiene excelente conductividad, resistencia al impacto, estabilidad en viscosidad de fusión, y moldeabilidad, y adicionalmente tiene excelentes propiedades de barrera de combustible, es útil como un material para diversos artículos moldeados incluyendo tuberías de combustible.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliamida que comprende:

5 una poliamida (A) que comprende: unidades de ácido dicarboxílico que contienen de 50 a 100% en mol de unidades de ácido tereftálico y/o unidades de ácido naftalenodicarboxílico; y unidades de diamina que contienen de 60 a 100% en mol de unidades de diamina alifática que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, teniendo la poliamida (A) grupos amino terminales ($[NH_2]$) en una cantidad de 5 a 60 $\mu\text{mol/g}$;

una resina modificada (B) que ha sido modificada con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido; y

un relleno conductor (C), en donde

10 la composición de resina de poliamida comprende de 40 a 96,5 partes en masa de la poliamida (A), de 3 a 30 partes en masa de la resina modificada (B), y de 0,5 a 30 partes en masa del relleno conductor (C), con respecto a 100 partes en masa de la totalidad de la poliamida (A), la resina modificada (B) y el relleno conductor (C), y

15 una diferencia ($M_I - M_{II}$) entre el número de moles (M_I) de los grupos amino terminales de la poliamida (A) y el número de moles (M_{II}) de los grupos carboxilos y los grupos anhídrido de ácido de la resina modificada (B) en 1 g de la totalidad de la poliamida (A) y la resina modificada (B) es $-5,0 \mu\text{mol}$ o mayor y menor que $4,0 \mu\text{mol}$, y el número de moles (M_{II}) es mayor que $4,0 \mu\text{mol}$, y

20 en donde la resina modificada (B) es una resina en la cual por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliolefina, una resina estirénica, una resina de polinitrilo, una resina de polimetacrilato, una resina de éster de polivinilo, una resina de cloruro de polivinilo, y una resina de flúor se ha modificado con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido.

2. La composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde las unidades de diamina alifática que tienen 4 a 18 átomos de carbono son unidades de 1,9-nonanodiamina y/o unidades de 2-metil-1,8-octanodiamina.

25 3. La composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde la resina modificada (B) es una resina en la cual por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina de poliolefina, una resina estirénica, una resina de polinitrilo, y una resina de flúor se ha modificado con un compuesto insaturado que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo anhídrido de ácido.

4. La composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde el relleno conductor (C) es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en fibra de carbono, negro de carbón conductor, y nanotubo de carbono.

30 5. La composición de resina de poliamida según la reivindicación 4, en donde el nanotubo de carbono tiene un diámetro de 0,5 nm a 100 nm y una relación de aspecto de 5 o más.

6. Un artículo moldeado que comprende la composición de resina de poliamida según la reivindicación 1.

7. Un tubo de combustible que comprende una capa que contiene la composición de resina de poliamida según la reivindicación 1.

35 8. La composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en donde un contenido de grupos carboxilos y grupos anhídrido de ácido en la resina modificada (B) está en el intervalo de 25 a 200 $\mu\text{mol/g}$.