

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 954**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2012 PCT/JP2012/080262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13088932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2012 E 12858493 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2792714**

54 Título: **Productos moldeados**

30 Prioridad:

16.12.2011 JP 2011275249

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

14.11.2017

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(100.0%)

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku

Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

OGURO, HATSUKI y

MITADERA, JUN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 641 954 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

Productos moldeados

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a productos moldeados formados por moldeo de composiciones de resinas de poliamida. Específicamente, se refiere a productos moldeados que tienen una elevada resistencia química, baja tasa de absorción de agua y elevada estabilidad dimensional. También se refiere a procedimientos de preparación de dichos productos moldeados.

Antecedentes de la técnica

Las resinas de poliamida muestran generalmente excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia, resistencia al impacto y resistencia a la abrasión, así como una elevada resistencia al calor y también muestran una buena resistencia al impacto, de modo que son ampliamente usadas en los campos de las piezas de equipos eléctricos/electrónicos, piezas de automóviles, piezas de equipos ofimáticos, diversas piezas de maquinaria, piezas de equipos de materiales de construcción/vivienda. Entre otras, las resinas de poliamida alifática tales como poliamida 6 y poliamida 66 son ampliamente usadas como plásticos de ingeniería versátiles debido a sus excelentes propiedades y la facilidad de moldeo.

Sin embargo, los productos moldeados formados por moldeo de resinas de poliamida alifática tienen las desventajas de que muestran una elevada absorción de agua (higroscopia) y baja resistencia química. Específicamente, se sabe que algunos de los productos moldeados formados por moldeo de resinas de poliamida alifática absorben aproximadamente un 5 % en masa de agua sobre la base de la masa total. En los productos moldeados formados a partir de poliamida 66, el módulo de elasticidad posiblemente provoca una disminución de aproximadamente 3 GPa a menos de 1 GPa tras la absorción de agua. Además, lo más importante, los productos moldeados de resinas de poliamida alifática tienen la desventaja de que muestran una baja resistencia química y especialmente sufren una pérdida de peso significativa que da como resultado una pérdida significativa de resistencia y módulo de elasticidad en presencia de un ácido o un álcali. Además, los productos moldeados obtenidos por moldeo de resinas de poliamida alifática también tienen la desventaja de que muestran una baja estabilidad dimensional. Especialmente, las resinas de poliamida alifática son resinas cristalinas de modo que los productos moldeados resultantes experimentan cambios o deformaciones dimensionales considerables, lo que puede perjudicar el montaje o empalme con otras piezas, especialmente en productos moldeados que se hacen cada vez más delgados y más pequeños tales como el chasis. Los productos moldeados así obtenidos también tenían la desventaja de tener una mala estabilidad dimensional para su uso como piezas de precisión ya que se hinchaban o deformaban cuando absorbían humedad.

Para compensar las desventajas de los productos moldeados que usan dichas resinas de poliamida alifática cristalina, se han hecho propuestas para usarlas en combinación con resinas de poliamida semicristalina. Por ejemplo, el documento de patente 1 propone usar una composición de resina de poliamida que comprende (A) una resina de policaproamida o una resina de adipamida de polihexametileno, (B) una resina de poliamida semiaromática derivada de una diamina alifática con ácido isoftálico y ácido tereftálico, (C) una carga inorgánica y (D) un ácido carboxílico alifático saturado. Además, el documento de patente 2 propone usar una composición de resina de poliamida que comprende (A) una resina de poliamida alifática, (B) una resina de poliamida semiaromática, (C) una carga inorgánica y (D) un estabilizador de oxanilida y menciona ejemplos específicos de la resina de poliamida semiaromática que incluyen resinas de poliamida derivadas de m- o p-xililendiamina con ácido adípico y resinas de poliamida derivadas de hexametildiamina con ácidos iso y tereftálicos.

Sin embargo, las composiciones de las resinas de poliamida propuestas en estos documentos mejoraron en la absorción de agua, pero su resistencia química y su estabilidad dimensional durante el moldeo no siempre eran suficientes y necesitaban mejoras adicionales.

Además, se ha descubierto que las películas biaxialmente orientadas están hechas de una composición de resina que comprende una resina de poliamida alifática y una resina de poliamida sintetizada a partir de m-xililendiamina y un ácido dicarboxílico tal como ácido sebácico (documento de patente 3). Sin embargo, las películas son diferentes de los productos moldeados usados como piezas de maquinaria ya que tienen un espesor de hasta 0,25 mm o menos.

Por otra parte, se ha descubierto una composición de resina que comprende una resina de poliamida sintetizada a partir de m-xililendiamina y ácido sebácico así como una pequeña cantidad de una resina de poliamida alifática (documento de patente 4). Dicha composición era excelente en la absorción de agua y resistencia química, pero a veces de mala cristalinidad.

El documento WO,A,2012 110511 conforme al artículo 54(3) EPC) divulga una composición de poliamida. El documento EP, A, 0 458 470 divulga una resina de poliamida, el documento GB,A,1 490 453 divulga una composición de resina de poliamida y el documento JP,A S62 223262 divulga una composición de resina.

Referencias

Documentos de patente

- 5 Documento de patente 1: JP-A H3-269056;
Documento de patente 2: JP-A2010-189467;
Documento de patente 3: JP-A S48-54176;
Documento de patente 4: JP-A S63-137955:

10 Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

- 15 Un objetivo de la presente invención es resolver los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente y proporcionar productos moldeados que muestren una baja absorción de agua, elevada resistencia química, elevado índice de cristalinidad y elevada estabilidad dimensional al mismo tiempo que conservan las excelentes propiedades mecánicas intrínsecas a las resinas de poliamida alifática. Otro objetivo es preparar productos moldeados de resinas de poliamida alifática que muestren una baja absorción de agua, elevada resistencia química y elevado índice de cristalinidad con elevada estabilidad dimensional.

20 Medios para resolver los problemas

- Como resultado de estudios cuidadosos para lograr los objetivos anteriores, los inventores descubrieron sorprendentemente que se puede obtener productos moldeados que muestran una absorción de agua notablemente reducida, elevada resistencia química, por ejemplo, una pérdida de peso reducida y por lo tanto una pérdida notablemente reducida de resistencia y un módulo de elasticidad en presencia de un ácido o un álcali, así como un elevado índice de cristalinidad, al mismo tiempo que se conservan las excelentes propiedades mecánicas y similares intrínsecas a las poliamidas alifáticas cuando se forman usando una composición de resina de poliamida que comprende (A) una resina de poliamida alifática y una proporción específica en el intervalo de 1 al 50 % en masa de (B) una resina de poliamida derivada de una diamina que incluye un 70 % en moles de xililendiamina y un ácido dicarboxílico que incluye un 50 % en moles o más de ácido sebácico.
- 25 Específicamente, los problemas descritos anteriormente se resolvieron por los medios mostrados a continuación en [1], preferentemente [2] a [9]. Una resina y 50 a 1 partes en masa de (B) una resina de poliamida que incluye un 70 % en moles o más de una unidad estructural de diamina derivada de xililendiamina y un 50 % en moles o más de una unidad estructural de ácido dicarboxílico derivado de ácido sebácico, siempre que el total de (A) y (B) sea de 100 partes en masa, en la que la xililendiamina está compuesta del 50 al 100 % en moles de m-xililendiamina y del 0 al 50 % en moles de p-xililendiamina.

- 40 [2] El producto moldeado de acuerdo con [1], en el que la resina (A) de poliamida alifática es poliamida 6 o poliamida 66.
[3] El producto moldeado de acuerdo con [1] o [2], en el que la xililendiamina es m-xililendiamina, p-xililendiamina o una mezcla de las mismas.
[4] El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de [1] a [3], en el que la resina de poliamida (B) es una resina de poli(m-xilileno sebacamida), una resina de poli(p-xilileno sebacamida) o una resina de poli(m/p-xilileno sebacamida).
45 [5] El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de [1] a [4], en el que la composición de la resina de poliamida contiene además 1 a 230 partes en masa de (C) una carga por 100 partes en masa del total de la resina de poliamida (A) y la resina de poliamida (B).
[6] El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de [1] a [5], que tiene la parte más delgada que tiene un
50 espesor de 0,5 mm o más.
[7] El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de [1] a [6], en el que la cantidad de la resina de poliamida (B) contenida en la composición de la resina de poliamida es de 20 a 50 partes en masa por 100 partes en masa del total de (A) y (B).
[8] El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de [1] a [7], que está formado por uno cualquiera de
55 moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión y moldeo por soplado directo.
[9] Un procedimiento de preparación de un producto moldeado, que comprende moldear una composición de resina de poliamida que contiene 50 a 99 partes en masa de (A) una resina de poliamida alifática y 50 a 1 partes en masa de (B) una resina de poliamida que incluye un 70 % en moles o más de una unidad estructural de diamina derivada de xililendiamina y un 50 % en moles o más de una unidad estructural de ácido dicarboxílico derivado de ácido sebácico (siempre que el total de (A) y (B) sea de 100 partes en masa) en el que la xililendiamina está compuesta por el 50 al 100 % en moles de m-xililendiamina y por el 0 al 50 % en moles de p-xililendiamina por uno cualquiera de moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión y moldeo por soplado directo.

65

Ventajas de la invención

La presente invención permitió proporcionar productos moldeados que tienen una elevada resistencia química, baja absorción de agua, elevado índice de cristalinidad y elevada estabilidad dimensional.

Las realizaciones más preferentes de la invención

La presente invención se explicará en detalle a continuación. Tal como se usa en el presente documento, el término "a" entre dos valores significa que incluye los valores indicados antes y después como límites inferior y superior, a menos que se especifique otra cosa.

[Sumario de la invención]

Los productos moldeados formados por moldeo de composiciones de resina de poliamida de acuerdo con la presente invención (en lo sucesivo en este documento denominados a veces "productos moldeados de la presente invención") se obtienen por moldeo de una composición de resina de poliamida que comprende 50 a 99 partes en masa de (A) una resina de poliamida alifática y 50 a 1 partes en masa de (B) una resina de poliamida que incluye un % en moles o más de una unidad estructural de diamina derivada de xililendiamina y un 50 % en moles o más de una unidad estructural de ácido dicarboxílico derivado de ácido sebácico, siempre que el total de (A) y (B) sea de 100 partes en masa.

[(A) Resina de poliamida alifática]

La resina (A) de poliamida alifática usada en la presente invención es una resina de poliamida alifática obtenida por policondensación de una lactama que contiene tres o más miembros de anillo, un ω -aminoácido polimerizable o un ácido dicarboxílico alifático con una diamina alifática. Tal como se usa en el presente documento, el término "alifático" significa que también incluye compuestos alicíclicos.

Dichas lactamas incluyen, por ejemplo, aminoácidos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico; ϵ -caprolactama y ω -lauro lactama. Los ω -aminoácidos incluyen ácido ϵ -aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 9-aminononanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico.

Además, los ácidos dicarboxílicos alifáticos incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico, ácido brasílico, diácido tetradecanoico, diácido pentadecanoico y diácido octadecanoico y ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido ciclohexanodicarboxílico.

Además, las diaminas alifáticas incluyen, por ejemplo, diaminas alifáticas tales como etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano (pentametilendiamina), 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,13-diaminotridecano, 1,14-diaminotetradecano, 1,15-diaminopentadecano, 1,16-diaminohexadecano, 1,17-diaminoheptadecano, 1,18-diaminooctadecano, 1,19-diaminononadecano, 1,20-diaminoeicosano y 2-metil-1,5-diaminopentano y diaminas alicíclicas tales como ciclohexanodiamina.

Específicamente, las resinas (A) de poliamida alifática incluyen preferentemente poliamida 4, poliamida 6, poliamida 46, poliamida 7, poliamida 8, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 66, poliamida 69, poliamida 610, poliamida 611, poliamida 612, poliamida 6/66 y poliamida 6/12. Estas pueden usarse en combinación. Entre otras, las resinas (A) de poliamida alifática especialmente preferentes incluyen poliamida 6, poliamida 66 y poliamida 6/66.

La resina (A) de poliamida alifática tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n) de 5.000 a 50.000. Si el peso molecular promedio es demasiado bajo, la resistencia mecánica de la composición de la resina resultante tiende a ser insuficiente, pero si es demasiado elevada, su moldeabilidad tiende a disminuir. Más preferentemente, se usan aquellas que tienen un peso molecular promedio en número de 10.000 a 35.000, lo más preferentemente de 20.000 a 29.000.

[(B) Resina de poliamida]

La resina de poliamida (B) usada en la presente invención es una resina de poliamida compuesta de una unidad estructural de diamina (una unidad estructural derivada de una diamina) y una unidad estructural de ácido dicarboxílico (una unidad estructural derivada de un ácido dicarboxílico) en la que el 70 % en moles o más de la unidad estructural de diamina se deriva de xililendiamina y el 50 % en moles o más de la unidad estructural de ácido dicarboxílico se deriva de ácido sebácico.

La resina de poliamida (B) se obtiene por policondensación de un componente de diamina que incluye 70 % en

moles o más, preferentemente 80 % en moles o más de xililendiamina con un componente de ácido dicarboxílico que incluye 50 % en moles o más, preferentemente 70 % en moles o más, más preferentemente 80 % en moles o más de ácido sebácico.

5 Si la xililendiamina en el presente documento es inferior a 70 % en moles, la composición de la resina de poliamida finalmente obtenida será insuficiente en las propiedades de barrera, mientras que si el ácido sebácico es inferior a 50 % en moles, la composición de la resina de poliamida que forma los productos moldeados de la presente invención será dura de modo que la moldeabilidad disminuye.

La xililendiamina usada está compuesta de 50 a 100 % en moles de m-xililendiamina y de 0 a 50 % en moles de p-xililendiamina si se añade más importancia a la moldeabilidad.

10 Ejemplos de diaminas distintas de la xililendiamina pueden incluir diaminas alifáticas tales como tetrametilendiamina, pentametilendiamina, 2-metilpentanodiamina, hexametilendiamina, heptametilendiamina, octametilendiamina, nonametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina; diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,3-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, bis(aminometil)decalina (incluyendo sus isómeros estructurales) y bis(aminometil)tricyclodecano (incluyendo sus isómeros estructurales); diaminas que tienen un anillo aromático tal como bis(4-aminofenil)éter, p-fenilendiamina y bis(aminometil)naftaleno (incluyendo sus isómeros estructurales) y pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de ellos.

20 Cuando se usa una diamina distinta de la xililendiamina como componente de diamina, debe usarse en una proporción de menos del 30 % en moles, preferentemente del 1 al 25 % en moles, especialmente preferentemente del 5 al 20 % en moles de la unidad estructural de diamina.

25 El ácido sebácico se usa en una proporción del 50 en moles o más, preferentemente del 70 % en moles o más, más preferentemente del 80 % en moles o más de la unidad estructural de ácido dicarboxílico. La proporción del componente del ácido sebácico es preferentemente mayor ya que la compatibilidad con la resina (A) de poliamida alifática tiende a aumentar.

30 Los componentes de ácido dicarboxílico distintos del ácido sebácico que pueden usarse incluyen preferentemente ácidos α,ω -dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal que contienen de 4 a 20 átomos de carbono excluyendo el ácido sebácico, ejemplos de los cuales incluyen, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, diácido undecanoico y diácido dodecanoico y pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de ellos.

35 Si se va a usar un ácido α,ω -dicarboxílico alifático de cadena lineal excluyendo el ácido sebácico, es preferentemente ácido adípico o ácido succínico, especialmente ácido adípico.

Los ácidos dicarboxílicos aromáticos también pueden usarse como componentes de ácido dicarboxílico distintos del ácido sebácico, y ejemplos incluyen compuestos de ácido ftálico tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido ortoftálico; ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos tales como ácido 1,2-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido 2,3-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 2,7-naftalenodicarboxílico y pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de ellos. Además, también se pueden usar en combinación con ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico, ácido propiónico y ácido butírico; ácidos policarboxílicos tales como ácido trimelítico y ácido piromelítico; anhídridos carboxílicos tales como anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico.

40 Si se va a usar un ácido dicarboxílico distinto de los ácidos α,ω -dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal que contienen de 4 a 20 átomos de carbono como un componente de ácido dicarboxílico distinto del ácido sebácico, es preferentemente el ácido isoftálico debido a la moldeabilidad y a las propiedades de barrera. La proporción del ácido isoftálico es preferentemente inferior al 30 % en moles, más preferentemente en el intervalo del 1 al 25 % en moles, especialmente preferentemente del 5 al 20 % en moles de la unidad estructural del ácido dicarboxílico.

Las resinas de poliamida (B) especialmente preferentes son resinas de poli(m-xilileno sebacamida) derivadas de m-xililendiamina con ácido sebácico, resinas de poli(p-xilileno sebacamida) derivadas de p-xililendiamina con ácido sebácico y resinas de poli(m-/p-xilileno sebacamida) derivadas de m-xililendiamina y p-xililendiamina con ácido sebácico.

60 El punto de fusión de la resina de poliamida (B) está preferentemente en el intervalo de 150 a 310 °C, más preferentemente de 160 a 300 °C, incluso más preferentemente de 170 a 290 °C. El punto de fusión está preferentemente en los intervalos anteriores ya que su elaborabilidad tiende a mejorar. El punto de transición vítrea de la resina de poliamida (B) está preferentemente en el intervalo de 50 a 130 °C. El punto de transición vítrea está preferentemente en el intervalo anterior ya que sus propiedades de barrera tienden a mejorar.

65 Tal como se usa en el presente documento, el punto de fusión y el punto de transición vítrea de la resina (A) de poliamida alifática y la resina de poliamida (B) se refieren al punto de fusión y al punto de transición vítrea que pueden determinarse por calorimetría diferencial de barrido (DSC) fundiendo una muestra calentándola una vez para eliminar la influencia de la historia térmica sobre la cristalinidad y luego calentándola de nuevo. Específicamente, una

muestra de ensayo se funde, por ejemplo, calentando de 30 °C a una temperatura igual o superior a un punto de fusión esperado a una velocidad de 10 °C /min, luego se mantiene a esa temperatura durante 2 minutos y entonces se enfría a 30 °C a una velocidad de 20 °C/min. A continuación, la muestra se calienta a una temperatura igual o superior al punto de fusión a una velocidad de 10°C /min, por lo que puede determinarse el punto de fusión y el punto de transición vítrea.

La resina de poliamida (B) también tiene preferentemente una concentración de grupos amino terminal de menos de 100 µeq/g, más preferentemente de 5 a 75 µeq/g, incluso más preferentemente de 10 a 50 µeq/g y tiene preferentemente una concentración de grupos carboxilo terminal de menos de 100 µeq/g, más preferentemente de 10 a 90 µeq/g, incluso más preferentemente de 10 a 50 µeq/g.

La resina de poliamida (B) también tiene preferentemente una viscosidad relativa de 1,7 a 4, más preferentemente de 1,9 a 3,8 determinada a una concentración de resina de 1 g/100 cc en ácido sulfúrico al 96 % a una temperatura de 25 °C.

Además, el peso molecular promedio en número de la resina de poliamida (B) es preferentemente de 6.000 a 50.000, más preferentemente de 10.000 a 43.000. Cuando está en los intervalos anteriores, su resistencia mecánica y su moldeabilidad mejoran.

La resina de poliamida (B) está compuesta de un componente de diamina que incluye 70 % en moles o más de xililendiamina y un componente de ácido dicarboxílico que incluye 50 % en moles o más de ácido sebácico y se prepara usando cualquiera de los procedimientos y condiciones de polimerización previamente conocidos incluyendo, pero no específicamente de forma limitativa, polimerización en estado fundido a presión atmosférica, polimerización en estado fundido a elevada presión y similares.

Por ejemplo, se prepara calentando una sal de poliamida compuesta de xililendiamina y ácido sebácico en presencia de agua a presión para polimerizarla en estado fundido mientras que se retira el agua añadida y el agua condensada. También se puede preparar añadiendo directamente xililendiamina al ácido sebácico en estado fundido para policondensarlo a presión atmosférica. En este último caso, la policondensación transcurre añadiendo continuamente xililendiamina mientras se calienta el sistema de reacción a una temperatura de reacción igual o superior a los puntos de fusión de la oligoamida y la poliamida producidas para evitar que el sistema de reacción se solidifique.

Cuando la resina de poliamida (B) se va a obtener por policondensación, el sistema de reacción de la policondensación puede suministrarse con lactamas tales como ε-caprolactama, ω-lauro lactama y ω-enantolactama; aminoácidos tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico, ácido 12-aminododecanoico, ácido 9-aminononanoico y ácido p-aminometilbenzoico en tanto que el rendimiento no se vea afectado.

La resina de poliamida (B) también se puede usar después de ser tratada térmicamente adicionalmente para aumentar la viscosidad de la masa fundida. Los procedimientos de tratamiento térmico incluyen, por ejemplo, calentar suavemente en presencia de agua en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida usando un calentador discontinuo tal como un tambor rotativo para inducir la cristalización al mismo tiempo que se evita la fusión, y a continuación calentamiento adicional; o calentar en una atmósfera de gas inerte usando un agitador/calentador de ranura para inducir la cristalización y luego calentar en una atmósfera de gas inerte usando un calentador en forma de tolva; o usar un agitador/calentador de ranura para inducir la cristalización, y luego calentar con un calentador discontinuo tal como un tambor rotativo.

Entre otros, el procedimiento que usa un calentador discontinuo para la cristalización y los tratamientos térmicos es preferente. Las condiciones preferentes para el tratamiento de cristalización son las siguientes: calentar una resina de poliamida obtenida por polimerización en estado fundido de 70 a 120 °C durante 0,5 a 4 horas en presencia de 1 a 30 % en masa de agua para cristalizarla, a continuación, calentar la resina cristalizada a una temperatura en el intervalo de [el punto de fusión de la resina de poliamida obtenida por polimerización en estado fundido menos 50 °C] a [el punto de fusión de la resina de poliamida obtenida por polimerización en estado fundido menos 10 °C] durante 1 a 12 horas en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida.

[Combinación de (A) una resina de poliamida alifática y (B) una resina de poliamida]

Las composiciones de resina de poliamida que forman los productos moldeados de la presente invención comprenden 50 a 99 partes en masa de (A) una resina de poliamida alifática y 50 a 1 partes en masa de (B) una resina de poliamida por 100 partes en masa del total de la resina (A) de poliamida alifática y la resina de poliamida (B), y dichos intervalos permiten reducir la absorción de agua y mejorar la resistencia química y estabilidad dimensional. Si la resina de poliamida (B) supera las 50 partes en masa, la flexibilidad disminuye. La cantidad máxima de la resina de poliamida (B) debe ser preferentemente inferior a 50 partes en masa, más preferentemente 45 partes en masa o menos, incluso más preferentemente 40 partes en masa o menos, especialmente 35 partes en masa o menos, mientras que la mínima cantidad debe ser preferentemente 3 partes en masa o más, más preferentemente 5 partes en masa o más, incluso más preferentemente 10 partes en masa o más, especialmente 20 partes en masa o más. Además, la diferencia entre los puntos de fusión de la resina (A) de poliamida alifática y la resina de poliamida (B) es preferentemente más de 50 °C. Aunque el mecanismo subyacente ha sido hasta ahora

desconocido, existe una tendencia a que la contracción de moldeo puede ser reducida seleccionando una resina de poliamida (B) asociada de modo que la diferencia en el punto de fusión puede ser de 50 °C o más incluso si se usa la misma resina (A) de poliamida alifática. En la presente invención, la diferencia entre los puntos de fusión de la resina (A) de poliamida alifática y la resina de poliamida (B) es más preferentemente más de 50 °C y 80 °C o menos.

5

[(C) Carga]

Las composiciones de resina de poliamida que forman los productos moldeados de la presente invención contienen preferentemente (C) una carga, y la carga (C) no es específicamente limitativa en tanto que es una de las usadas convencionalmente en este tipo de composiciones y se pueden usar preferentemente cargas inorgánicas en forma de polvos, fibras, gránulos y plaquetas, así como cargas de resina o cargas naturales.

10

Las cargas en forma de polvos y gránulos que se pueden usar tienen preferentemente un tamaño de partícula de 100 µm o menos, más preferentemente de 80 µm o menos, e incluyen caolinita, sílice; carbonatos tales como carbonato de calcio y carbonato de magnesio; sulfatos tales como sulfato de calcio y sulfato de magnesio; alúmina, perlas de vidrio, negro de carbón, sulfuros y óxidos metálicos. Las cargas en forma de fibras que se pueden usar incluyen fibras de vidrio, bigotes de titanato de potasio o sulfato de calcio, wollastonita, fibras de carbono, fibras minerales y fibras de alúmina. Las cargas en forma de plaquetas incluyen copos de vidrio, mica, talco, arcilla, grafito y sericita. Las cargas de resina incluyen resinas de poliéster aromático líquido cristalino, resinas de poliamidas enteramente aromáticas, fibras acrílicas y fibras de poli(bencimidazol). Las cargas naturales incluyen kenaf, pasta, pasta de cáñamo y pasta de madera. Entre ellas, las fibras de vidrio y fibras de carbono son preferentes, especialmente las fibras de vidrio.

15

20

El contenido de la carga (C) es preferentemente de 1 a 230 partes en masa por 100 partes en masa del total de la resina de poliamida (A) y la resina de poliamida (B). Las composiciones de resina de poliamida que contienen la carga (C) en tal intervalo mejoran considerablemente en rigidez, resistencia y resistencia al calor. Si supera las 230 partes en masa, la fluidez de la composición de la resina de poliamida disminuye para ocasionar dificultad en el amasado y moldeo en estado fundido. Más preferentemente, el contenido de la carga (C) es de 180 partes en masa o menos, incluso más preferentemente de 100 partes en masa o menos, mientras que el contenido es más preferentemente de al menos 10 partes en masa o más, incluso más preferentemente de 20 partes en masa o más, especialmente de 30 partes en masa o más.

25

30

[(D) Compuesto de carbodiimida]

Las composiciones de resina de poliamida que forman los productos moldeados de la presente invención también contienen preferentemente (D) un compuesto de carbodiimida. Dichos compuestos de carbodiimida (D) incluyen preferentemente compuestos de policarbodiimida aromáticos, alifáticos o alicíclicos preparados por diversos procedimientos. Entre ellos, los compuestos de policarbodiimida alifáticos o alicíclicos son preferentes debido a la capacidad de amasado en estado fundido durante la extrusión, y se usan más preferentemente los compuestos de policarbodiimida alicíclicos.

35

40

Estos compuestos de carbodiimida (D) se pueden preparar por condensación descarboxilativa de poliisocianatos orgánicos. Por ejemplo, se pueden sintetizar por condensación descarboxilativa de diversos poliisocianatos orgánicos a una temperatura de aproximadamente 70 °C o más en un disolvente inerte o sin usar un disolvente en presencia de un catalizador de carbodiimidación. El contenido de isocianato es preferentemente de 0, 1 a 5 % en masa, más preferentemente de 1 a 3 % en masa. El contenido de los intervalos anteriores tiende a promover la reacción con las resinas de poliamida (A) y (B), mejorando de este modo la resistencia a la hidrólisis.

45

Los poliisocianatos orgánicos que se pueden usar como materiales de partida para la síntesis de los compuestos de carbodiimida (D) incluyen, por ejemplo, diversos diisocianatos orgánicos tales como diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos y diisocianatos alicíclicos y mezclas de los mismos.

50

Ejemplos de diisocianatos orgánicos incluyen específicamente diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-toluileno, diisocianato de 2,6-toluileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de xilileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de tetrametilxilileno, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo, 2,4-diisocianato de 1,3,5-triisopropilbenceno y metileno-bis(4,1-ciclohexileno)diisocianato y dos o más de ellos pueden usarse en combinación. Entre ellos, el diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano y metileno-bis(4,1-ciclohexileno)diisocianato son preferentes.

55

Para tapar los extremos de los compuestos de carbodiimida (D) para controlar su grado de polimerización, también se usan preferentemente agentes de bloqueo terminales tales como monoisocianatos. Los monoisocianatos incluyen, por ejemplo, isocianato de fenilo, isocianato de toliolo, isocianato de dimetilfenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de butilo e isocianato de naftilo y similares, y dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

60

Los agentes de bloqueo terminales no se limitan a los monoisocianatos mencionados anteriormente, sino que pueden ser cualquier compuesto de hidrógeno activo que pueda reaccionar con isocianatos. Ejemplos de dichos

65

compuestos de hidrógeno activo pueden incluir compuestos alifáticos, aromáticos o alicíclicos que tienen un grupo -OH tal como metanol, etanol, fenol, ciclohexanol, N-metiletanolamina, monometiléter de polietilenglicol y monometiléter de polipropilenglicol; aminas secundarias tales como dietilamina y diciclohexilamina; aminas primarias tales como butilamina y ciclohexilamina; ácidos carboxílicos tales como ácido succínico, ácido benzoico y ácido ciclohexanocarboxílico; tioles tales como etil mercaptano, alil mercaptano y tiofenol y compuestos que tienen un grupo epoxi y dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

Los catalizadores de carbodiimidación que se pueden usar incluyen, por ejemplo, óxidos de fosfoleno tales como 1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido, 1-etil-2-fosfoleno -1-óxido, 3-metil-2-fosfoleno-1-óxido e isómeros de 3-fosfoleno de los mismos; catalizadores metálicos tales como titanato de tetrabutilo; entre los que el 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno-1-óxido es preferente debido a la reactividad. Se pueden usar dos o más catalizadores de carbodiimidación en combinación.

El contenido del compuesto de carbodiimida (D) es preferentemente de 0,1 a 2 partes en masa, más preferentemente de 0,2 a 1,5 partes en masa, todavía más preferentemente de 0,3 a 1,5 partes en masa por 100 partes en masa del total de las resinas de poliamida (A) y (B). Si es inferior a 0,1 partes en masa, la composición de la resina resultante tendrá una resistencia insuficiente a la hidrólisis, de modo que es más probable que se produzca un reparto irregular durante el amasado en estado fundido tal como la extrusión, dando como resultado un amasado insuficiente en estado fundido. Sin embargo, si supera las 2 partes en masa, la viscosidad de la composición de la resina durante el amasado en estado fundido tiende a aumentar significativamente, lo que puede perjudicar la capacidad de amasado y moldeabilidad en estado fundido.

[(E) Estabilizador]

Las composiciones de resina de poliamida que forman los productos moldeados de la presente invención también contienen preferentemente (E) un estabilizador. Dichos estabilizadores incluyen preferentemente, por ejemplo, estabilizadores orgánicos tales como estabilizadores de fósforo, estabilizadores de fenol impedido, estabilizadores de amina impedida, estabilizadores de azufre orgánico, estabilizadores de oxanilida y estabilizadores de aminas secundarias aromáticas y estabilizadores inorgánicos tales como compuestos de cobre y haluros. Los estabilizadores de fósforo incluyen preferentemente compuestos de fosfito y compuestos de fosfonito.

Los compuestos de fosfito incluyen, por ejemplo, distearil pentaeritritol difosfito, dinonilfenil pentaeritritol difosfito, difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-etilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-isopropilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tri-t-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-sec-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-t-octilfenil)pentaeritritol y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, entre los que difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol y difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol son especialmente preferentes.

Los compuestos de fosfonito incluyen, por ejemplo, difosfonito de tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonito de tetrakis(2,5-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonito de tetrakis(2,3,4-trimetilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonito de tetrakis(2,3-dimetil-5-etilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonito de tetrakis(2,6-di-t-butil-5-etilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonito de tetrakis(2,3,4-tributilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfonito de tetrakis(2,4,6-tri-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno y similares, entre los que el difosfonito de tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno es especialmente preferente.

Los estabilizadores de fenol impedido incluyen, por ejemplo, n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 3,9-bis [1,1-dimetil-2-(β-3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, trietilenglicol-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato], 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato dietil éster, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 2,2-tidietileno bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato y N,N'-hexametileno bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida). Entre ellas, n-octadecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-(β-3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano y N,N'-hexametileno bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida) son preferentes.

Los estabilizadores de amina impedida incluyen, por ejemplo, los compuestos de amina impedida bien conocidos que tienen un esqueleto de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Ejemplos específicos de compuestos de amina impedida incluyen 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-acriloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilacetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-etilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-ciclohexilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-fenilcarbamoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)carbonato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)oxalato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)malonato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)adipato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)tereftalato, 1,2-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)etano, α,α'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)oxi)-p-xileno, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)tolileno)-2,4-dicarbamato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-

piperidil)hexametilen-1,6-dicarbamato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)benceno-1,3,5-tricarboxilato, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)benceno-1,3,4-tricarboxilato, 1-[2-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}butil]-4-[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el producto de la condensación del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico y 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-[2,4,8,10-tetraoxaspiro(5,5)undecano]dietanol, el producto de la policondensación del succinato de dimetilo y 1-(2-hidroxietil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 1,3-bencenodicarboxamida-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4 piperidilo).

Los compuesto de amina impedida disponibles en el mercado incluyen "ADK STAB LA-52, LA-57, LA-62, LA-67, LA-63P, LA-68LD, LA-77, LA-82, LA-87" de ADEKA CORPORATION (todas estas designaciones incluidas entre comillas arriba y abajo representan nombres de marca (marcas comerciales registradas)); "TINUVIN 622, 944, 119, 770, 144" de Ciba Specialty Chemicals Inc.; "SUMISORB 577" de Sumitomo Chemical Company; "CYASORB UV-3346, 3529, 3853" de American Cyanamid Company y "Nylotab S-EED" de Clariant (Japón) KK, etc.

Los estabilizadores de azufre orgánico incluyen, por ejemplo, compuestos de tioácido orgánico tales como tiodipropionato de didodecilo, tiodipropionato de ditetradecilo, tiodipropionato de dioctadecilo, tetrakis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y tio-bis(N-fenil-p-naftilamina); compuestos de mercaptobencimidazol tales como 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol y sales metálicas de 2-mercaptobenzimidazol; compuestos de ditiocarbamato tales como sales metálicas de ácido dietilditiocarbámico y sales metálicas de ácido dibutilditiocarbámico y compuestos de tiourea tales como 1,3-bis(dimetilaminopropil)-2-tiourea y tributiltiourea así como monosulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetrametiltiuram, ditiocarbamato dibutílico de níquel, xantato isopropílico de níquel y tritiofosfito de trilauroilo.

Entre ellos, los compuestos de mercaptobencimidazol, compuestos de ditiocarbamato, compuestos de tiourea y compuestos de tioácido orgánico son preferentes, entre los que los compuestos de mercaptobencimidazol y los compuestos de tioácido orgánico son más preferentes. Especialmente, los compuestos de tioéter que tienen una estructura tioéter pueden usarse convenientemente ya que aceptan oxígeno de materiales oxidados para reducirlo. Específicamente, el 2-mercaptobenzimidazol, 2-mercaptometilbencimidazol, tiodipropionato de ditetradecilo, tiodipropionato de dioctadecilo y el tetrakis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol son más preferentes, entre los que el tiodipropionato de ditetradecilo, tetrakis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y 2-mercaptometilbencimidazol son todavía más preferentes y el tetrakis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol es especialmente preferente.

Los compuestos de azufre orgánico normalmente, tienen un peso molecular de 200 o más, preferentemente de 500 o más y normalmente de hasta 3.000.

Los estabilizadores de oxanilida incluyen preferentemente 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxanilida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y sus mezclas con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.

Los estabilizadores de aminas secundarias aromáticas incluyen preferentemente compuestos que tienen un esqueleto de difenilamina, compuestos que tienen un esqueleto de fenilnaftilamina y compuestos que tienen un esqueleto de dinaftilamina, más preferentemente compuestos que tienen un esqueleto de difenilamina y compuestos que tienen un esqueleto de fenilnaftilamina. Específicamente, los compuestos que tienen un esqueleto de difenilamina incluyen p,p'-dialquildifenilamina (en la que el grupo alquilo contiene de 8 a 14 átomos de carbono), difenilamina octilada, 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, p-(p-toluenosulfonilamida)difenilamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina y N-fenil-N'-(3-metacrililoiloxi-2 hidroxipropil)-p-fenilendiamina; los compuestos que tienen un esqueleto de fenilnaftilamina incluyen N-fenil-1-naftilamina y N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y los compuestos que tienen un esqueleto de dinaftilamina incluyen 2,2'-dinaftilamina, 1,2'-dinaftilamina y 1,1'-dinaftilamina. Entre ellos, el 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y N,N'-difenil-p-fenilendiamina son más preferentes, entre los que N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina y 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina, son especialmente preferentes.

Cuando se han de contener los estabilizadores de azufre orgánico o los estabilizadores de aminas secundarias aromáticas mencionados anteriormente, deben usarse preferentemente en combinación. Las composiciones de resina de poliamida que los contienen en combinación tienden a mejorar la resistencia al envejecimiento por calor en comparación con aquellas en las que se usa cualquiera de los dos.

Las combinaciones preferentes más específicas de estabilizadores de azufre orgánico y estabilizadores de aminas secundarias aromáticas incluyen combinaciones de al menos un estabilizador de azufre orgánico seleccionado de entre tiodipropionato de ditetradecilo, 2-mercaptometilbencimidazol y tetrakis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y al menos un estabilizador de amina secundaria aromática seleccionado de entre 4,4'-bis(α,α -dimetilbencil)difenilamina y N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina. Una combinación de un estabilizador de azufre orgánico que consiste en tetrakis(3-dodeciltiopropionato) de pentaeritritol y un estabilizador de amina secundaria aromática que consiste en N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina es más preferente.

Cuando los estabilizadores de azufre orgánico y los estabilizadores de aminas secundarias aromáticas mencionados

anteriormente se van a usar en combinación, la relación (relación de masas) de las cantidades de los estabilizadores de amina secundaria aromática/estabilizadores de azufre orgánico contenidos en la composición de la resina de poliamida es preferentemente de 0,05 a 15, más preferentemente de 0,1 a 5, todavía más preferentemente de 0,2 a 2. Mediante la selección de dicha relación de contenido, la resistencia al envejecimiento por calor se puede mejorar eficientemente al mismo tiempo que se mantienen las propiedades de barrera.

Los estabilizadores inorgánicos incluyen preferentemente compuestos de cobre y haluros.

Los compuestos de cobre son sales de cobre de diversos ácidos inorgánicos u orgánicos excluyendo los haluros mencionados a continuación. El cobre puede ser cuproso o cúprico, y ejemplos específicos de sales de cobre incluyen cloruro de cobre, bromuro de cobre, yoduro de cobre, fosfato de cobre, estearato de cobre, así como minerales naturales, tales como hidrotalcita, esteatita y pirolita.

Los haluros usados como estabilizadores inorgánicos incluyen, por ejemplo, haluros de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos; haluros de amonio y haluros de amonio cuaternario de compuestos orgánicos y haluros orgánicos, tales como haluros de alquilo y haluros de alilo, cuyos ejemplos específicos incluyen yoduro de amonio, bromuro trietil estearil de amonio y yoduro trietil bencil de amonio. Entre ellos, las sales de haluro de metal alcalino tal como cloruro de potasio, cloruro de sodio, bromuro de potasio, yoduro de potasio y yoduro de sodio son preferentes.

Los compuestos de cobre se usan preferentemente en combinación con los haluros, especialmente con las sales de haluro del metal alcalino ya que se proporcionan excelentes efectos en los aspectos de la resistencia a la decoloración inducida por calor y resistencia a la alterabilidad a la intemperie (resistencia a la luz). Por ejemplo, cuando se usa un compuesto de cobre solo, el producto moldeado puede decolorarse en marrón rojizo por el cobre, que no es preferente para su uso en algunas aplicaciones. Sin embargo, la decoloración en color marrón rojizo se puede evitar combinando el compuesto de cobre con un haluro.

En la presente invención, los estabilizadores de azufre orgánico, estabilizadores de aminas secundarias aromáticas y estabilizadores inorgánicos son especialmente preferentes entre los estabilizadores descritos anteriormente debido a la estabilidad de procesamiento durante el moldeo en estado fundido, resistencia al envejecimiento por calor, el aspecto de los productos moldeados y la prevención de la decoloración.

El contenido del estabilizador (E) es normalmente de 0,01 a 1 parte en masa, preferentemente de 0,01 a 0,8 partes en masa por 100 partes en masa del total de las resinas de poliamida (A) y (B). La resistencia a la decoloración por calor y alterabilidad a la intemperie/luz puede ser suficientemente mejorada seleccionando el contenido en 0,01 partes en masa o más, mientras que la pérdida de las propiedades mecánicas puede reducirse seleccionando el contenido en 1 parte en masa o menos.

Las composiciones de resina de poliamida que forman los productos moldeados de la presente invención pueden contener además otras resinas que la resina de poliamida (A) y la resina de poliamida (B) en tanto que los beneficios de la presente invención no se vean afectados. Las otras resinas incluyen preferentemente, por ejemplo, resinas de poliamida distintas de la resina de poliamida (A) y la resina de poliamida (B), resinas de poliéster, resinas de policarbonato, resinas de poliimida, resinas de poliuretano, resinas acrílicas, poliacrilonitrilo, ionómeros, copolímeros de etileno- vinil acetato, resinas de flúor, copolímeros de alcohol de vinilo tales como alcohol etileno-vinilo y resinas biodegradables, y estos se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más de ellos.

[Otros aditivos]

Las composiciones de resina de poliamida que forman los productos moldeados de la presente invención puede contener además aditivos distintos de los descritos anteriormente, tales como lubricantes, agentes de mateado, estabilizadores de tiempo, absorbentes de UV, agentes de nucleación, plastificantes, mejoradores de resistencia al choque, retardantes de llama, agentes de conducción, agentes antiestáticos, inhibidores de la decoloración, agentes anti-gelificantes, pigmentos, colorantes, agentes dispersantes y similares, o una mezcla de diversos materiales sin limitación a la lista anterior, en tanto que los beneficios de la presente invención no se ven afectados.

Los agentes de nucleación incluyen normalmente agentes de nucleación inorgánicos, tales como talco en polvo fino y nitrato de boro, pero también se pueden añadir agentes de nucleación orgánicos. La cantidad de los agentes de nucleación añadidos es preferentemente de 0,01 a 6 partes en masa, más preferentemente de 0,03 a 1 partes en masa en el caso de los agentes de nucleación orgánicos y el nitrato de boro por cada 100 partes en masa de los componentes de resina.

[Procedimientos de preparación de las composiciones de resina]

Los procedimientos de preparación de las composiciones de las resinas de poliamida usadas en la presente invención no están específicamente limitados, pero pueden ser preparados mezclando una resina de poliamida (A) y una resina de poliamida (B) y opcionalmente otros componentes en cualquier orden para formar una mezcla seca. También pueden prepararse amasando aún más la mezcla seca.

Entre otros, se preparan preferentemente amasando en estado fundido usando una o diversas extrusoras convencionales, tales como una extrusora de tornillo único o de doble tornillo, en especial preferentemente una extrusora de doble tornillo debido a la productividad y versatilidad. En este caso, el amasado en estado fundido se realiza preferentemente en condiciones controladas a una temperatura de 200 a 300 °C durante un tiempo de

5 residencia de 10 min o menos usando un tornillo que tiene al menos uno o más, preferentemente dos o más elementos de tornillo de hélice inversa y/o discos de amasado en los que la mezcla permanece parcialmente. Un amasado de extrusión insuficiente o la descomposición de resinas tiende a ser menos probable que se produzca controlando la temperatura de amasado en estado fundido en el intervalo anterior.

10 Como alternativa, las composiciones que tienen una relación de componente predeterminado se pueden preparar amasando preliminarmente en estado fundido resinas de poliamida con aditivos en concentraciones elevadas para preparar una mezcla madre y después diluirla con las resinas de poliamida.

15 Si se usan materiales fibrosos tales como fibras de vidrio y fibras de carbono, se suministran preferentemente desde un alimentador lateral montado a mitad de camino a lo largo del cilindro de la extrusora.

[Procedimientos de preparación de los productos moldeados]

20 Las composiciones de resina de poliamida que forman los productos moldeados de la presente invención se pueden conformar en productos moldeados de diversas formas por procedimientos de moldeo convencionalmente conocidos. Ejemplos de procedimientos de moldeo pueden incluir, pero sin limitación, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión, moldeo por soplado directo, moldeo rotacional, moldeo en sándwich y moldeo de dos colores, por ejemplo, más preferentemente moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión y moldeo por soplado directo.

25 Especialmente preferentes son el moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión y moldeo por soplado directo, entre los que el moldeo por inyección es más preferente debido a que los productos moldeados resultantes muestran una muy buena estabilidad dimensional y elevada resistencia química.

30 Los productos moldeados obtenidos a partir de las composiciones de las resinas de poliamida descritas anteriormente se pueden usar convenientemente como diversos artículos moldeados que se requiere que tengan una baja absorción de agua, elevada resistencia química y elevado índice de cristalinidad, incluyendo diversas piezas tales como, por ejemplo, piezas de automóviles (conectores), piezas de maquinaria y piezas de equipos eléctricos/electrónicos. Además, los productos moldeados de la presente invención también pueden estar en forma de lámina o tubo de modo que puedan usarse convenientemente como bienes industriales, de ingeniería y

35 domésticos. Tal como se usa en el presente documento, el término "lámina" significa los que tienen un espesor de, por ejemplo, más de 0,25 mm.

Los productos moldeados de la presente invención son especialmente útiles cuando tienen el espesor más delgado de 0,5 mm o más (preferentemente de 1 a 2,5 mm), por ejemplo.

40 De acuerdo con los procedimientos de preparación de los productos moldeados de la presente invención, diversos productos moldeados que requerían tener una baja absorción de agua, elevada resistencia química y elevado índice de cristalinidad se pueden preparar con una elevada estabilidad dimensional.

Ejemplos

45 Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención, pero la presente invención no debe interpretarse como limitativa a estos Ejemplos/Ejemplos comparativos.

[Materiales usados]

50 Los materiales usados en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos son los siguientes:

<(A) Resinas de poliamida alifática>

Se usaron los siguientes productos disponibles en el mercado como resinas (A) de poliamida alifática.

55 - Poliamida 6 (Ny6)

El producto disponible en Ube Industries, Ltd. como grado 1024B que tiene un peso molecular de 28.000, un punto de fusión de 225 °C y un punto de transición vítrea de 48 °C.

60 - Poliamida 66 (Ny66)

El producto disponible en Toray Industries, Inc. como grado CM3001N que tiene un peso molecular de 25.000, un punto de fusión de 265 °C y un punto de transición vítrea de 50 °C.

65 <(B) Resinas de poliamida>

ES 2 641 954 T3

Las resinas de poliamida preparadas en los siguientes ejemplos de preparación 1 a 4 se usaron como resinas de poliamida (B).

<Ejemplo de preparación 1 (síntesis de poli-m-xilileno sebacamida (MXD10))>

5 En un vaso de reacción, el ácido sebácico (grado TA disponible en Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.) se fundió por calentamiento a 170 °C y luego la temperatura se elevó a 240 °C mientras que la m-xililendiamina (MXDA en Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) se añadió gradualmente gota a gota en una relación molar de 1:1 al ácido sebácico al mismo tiempo que se agitaban los contenidos. Después de completar la adición gota a gota, la temperatura se elevó a 260 °C. Después de completar la reacción, los contenidos se recogieron en forma de hebras y se granularon en un granulador. Los microgránulos resultantes se colocaron en un vaso y se polimerizaron en fase sólida a presión reducida para dar una resina de poliamida que tiene un peso molecular controlado.

15 La resina de poliamida (MXD10) tenía un punto de fusión de 191 °C, un punto de transición vítrea de 60 °C, un peso molecular promedio en número de 30.000 y una tasa de transmisión de oxígeno de 0.8 cc.mm/m².día.atm determinada por los procedimientos descritos a continuación.

Esta resina de poliamida se abrevia en lo sucesivo como "MXD10".

20 <Ejemplo de preparación 2 (síntesis de poli(p-xilileno sebacamida) (PXD10))>

Un vaso de reacción equipado con un agitador, un condensador parcial, un condensador total, un termómetro, un dispositivo de goteo y una entrada de nitrógeno, así como un troquel de hebras se carga con cantidades pesadas con precisión 8950 g (44 moles) de ácido sebácico (grado TA disponible en Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.), 13,7401 g de hipofosfito de calcio (150 ppm expresada como la concentración de átomos de fósforo en la resina de poliamida), y 10,6340 g de acetato de sodio. La relación molar entre el hipofosfito de calcio y acetato de sodio es 1. El vaso de reacción se purgó a fondo con nitrógeno y luego se presurizó con nitrógeno a 0,3 MPa y se calentó a 160 °C con agitación para fundir homogéneamente el ácido sebácico.

30 A continuación, se añadió 6026 g (44 mol) de p-xililendiamina (PXDA) gota a gota con agitación durante 170 min. En ese momento, la temperatura interna se elevó de forma continua a 281 °C. Durante la etapa de adición gota a gota, la presión se controló a 0,5 MPa y el agua generada se retiró fuera del sistema a través del condensador parcial y el condensador total. La temperatura en el condensador parcial se controla en el intervalo de 145 a 147 °C. Después de completar la adición gota a gota de p-xililendiamina, la presión se redujo a una velocidad de 0,4 MPa/h a presión atmosférica durante 60 min. En ese momento, la temperatura interna se elevó a 299 °C. A continuación, la presión se redujo a una velocidad de 0,002 MPa/min a 0,08 MPa durante 20 min.

40 A continuación, la reacción se continuó a 0,08 MPa hasta que el par del agitador alcanzó un valor predeterminado. El periodo de reacción a 0,08 MPa fue de 10 min. A continuación, el interior del sistema se presurizó con nitrógeno, y el polímero se recogió del troquel de hebras y se granuló para dar una resina de poliamida. La resina PXD10 de poliamida resultante tenía un punto de fusión de 290 °C y un punto de transición vítrea de 75 °C. Tenía un peso molecular promedio en número de 25000 y una tasa de transmisión de oxígeno de 2,5 cc.mm/m².día.atm.

Esta resina de poliamida se abrevia en lo sucesivo como "PXD10".

45 <Ejemplo de preparación 3 (síntesis de poli(m-/p-xilileno sebacamida) (MPXD10-1))>

50 Se obtuvo una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 1, excepto que m-xililendiamina fue sustituida por una mezcla 3: 7 (relación molar) de m-xililendiamina y p-xililendiamina y la temperatura se elevó a 260 °C mientras que la mezcla de xililendiamina se añadió gradualmente gota a gota en una relación molar de 1:1 a ácido sebácico y después de completar la adición gota a gota, la temperatura se elevó a 280 °C.

55 La resina de poliamida (MPXD10-1) tenía un punto de fusión de 258 °C, un punto de transición vítrea de 70 °C, un peso molecular promedio en número de 20.000 y una tasa de transmisión de oxígeno de 2 cc.mm/m².día.atm determinada por los procedimientos descritos a continuación.

Esta resina de poliamida se abrevia en lo sucesivo como "MPXD10-1".

60 <Preparación del Ejemplo 4 (síntesis de poli(m-/p-xilileno sebacamida) (MPXD10-2))>

Se obtuvo una resina de poliamida de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 1, excepto que m-xililendiamina fue sustituida por una mezcla 7: 3 (relación molar) de m-xililendiamina y p-xililendiamina.

65 La resina de poliamida (MPXD10-2) tenía un punto de fusión de 215 °C, un punto de transición vítrea de 63 °C, un peso molecular promedio en número de 28.000 y una tasa de transmisión de oxígeno de 1,4 cc.mm/m².día.atm

determinada por los procedimientos descritos a continuación.

Esta resina de poliamida se abrevia en lo sucesivo como "MPXD10-2".

5 El punto de fusión y el punto de transición vítrea (expresado en °C) de las resinas de poliamida descritas anteriormente se determinó por el procedimiento siguiente.

10 El punto de fusión y el punto de transición vítrea se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando DSC-60 disponible en SHIMADZU CORPORATION en las condiciones analíticas siguientes: una muestra de aproximadamente 5 mg se calentó de 30 a 300 °C a una velocidad de 10 °C/min, mantenida a 300 °C durante 2 min, luego se enfrió a 30 °C a una velocidad de 20 °C/min, y luego se calentó a una velocidad de 10 °C/min, por lo que se determinaron el punto de fusión y el punto de transición vítrea.

15 El peso molecular promedio en número de cada una de las resinas XD10 descritas anteriormente se determinó de la siguiente manera. El peso molecular promedio en número se determinó por análisis GPC y se expresó como un equivalente PMMA usando HLC-8320GPC disponible en Tosoh Corporation en columnas TSKgel SuperHM-H eluyendo con hexafluoroisopropanol (HFIP) que contiene 10 mmol/l de trifluoroacetato de sodio a una temperatura de 40 °C. Se preparó una curva de calibración por seis estándares de PMMA disueltos en HFIP.

20 <Otros aditivos>

- Fibra de vidrio:

hebras cortadas disponibles en Nippon Electric Glass Co., Ltd. con la marca "T-275H".

25 - Agente de nucleación: talco de grano fino disponible en Hayashi-Kasei Co., Inc. con la marca "Micron White #5000S".

- Estabilizador de amina secundaria aromática:

30 N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina disponible en Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. con la marca de "NOCRAC white".

- Estabilizador inorgánico: una mezcla 1: 5 (relación de masas) de cloruro de cobre/yoduro de potasio.

(Ejemplos 1 a 7 y Ejemplos comparativos 1 a 4)

35 Los componentes descritos anteriormente se pesaron en las cantidades mostradas en la Tabla 1 a continuación (todos expresados en partes en masa), mezclados en un vaso e introducidos en una extrusora de doble tornillo ("TEM26SS" disponible en Toshiba Machine Co., Ltd.). Los componentes se amasaron en estado fundido en las condiciones de una temperatura de cilindro de 300 °C y a una velocidad de tornillo de 100 rpm y la masa fundida se extruyó y se granuló y luego se secó bajo vacío a 150 °C durante 5 horas para preparar microgránulos de composiciones de resina de poliamida.

40 Los microgránulos resultantes se usaron para realizar diversas evaluaciones por los procedimientos de evaluación descritos a continuación.

45 Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

[Procedimientos de evaluación]

En los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, los procedimientos de análisis/evaluación son los siguientes.

50 (1) Evaluación de la estabilidad dimensional (contracción de moldeo expresado en %)

Los microgránulos descritos anteriormente se moldearon por inyección en muestras de ensayo de 60 mm x 60 mm x 2 mm usando la máquina de moldeo por inyección "modelo SE130DU-HP" disponible en Sumitomo Heavy Industries, Ltd. en las condiciones de una temperatura de cilindro de 250 °C a 300 °C, una temperatura de molde de 30 °C y un tiempo del ciclo de moldeo de 40 segundos. Las longitudes de las muestras de ensayo en las direcciones MD y TD se midieron y se compararon con las dimensiones de la cavidad del molde para determinar la contracción de moldeo (expresada en %).

60 La media de las contracciones de moldeo en dirección de la máquina (MD) y dirección transversal (TD) se calculó y se evaluó de la siguiente manera.

A: menos de 1

B: 1 o más y menos de 1,5

65 C: 1,5 o más y menos de 2

D: 2 o más.

ES 2 641 954 T3

(2) Evaluación de la resistencia química (tasa de retención del módulo de elasticidad y tasa de retención de la resistencia)

5 Los microgránulos descritos anteriormente se moldearon por inyección en muestras de ensayo ISO (que tienen un espesor de 4 mm) usando la máquina de moldeo por inyección "modelo SE130DU-HP" disponible en Sumitomo Heavy

10 Industries, Ltd. en las condiciones de una temperatura de cilindro de 250 °C a 300 °C, una temperatura de molde de 30 °C y un tiempo de ciclo de moldeo de 40 segundos. Las muestras de ensayo ISO resultantes se recoció a 150 °C durante 1 hora. Su resistencia a la flexión (expresada en MPa) y el módulo de elasticidad por flexión (expresado en GPa) se midieron de acuerdo con la norma ISO178 a una temperatura de 23 °C.

15 A continuación, las muestras de ensayo ISO se sumergieron en soluciones acuosas que contenían cada una un 10 % en masa de ácido clorhídrico, NaOH o CaCl₂ (a una temperatura de 23 °C), y después de 7 días, la resistencia a la flexión (expresada en MPa) y el módulo de elasticidad por flexión (expresado en GPa) de las muestras de ensayo se midieron y se compararon con los valores medidos antes de la inmersión para determinar las tasas de retención (expresadas en %).

20 Además, el promedio de las tasas de retención del módulo elástico y la resistencia después de la inmersión en las soluciones acuosas que contienen cada una un 10 % en masa de ácido clorhídrico, NaOH o CaCl₂ (a una temperatura de 23 °C) se evaluó de la siguiente manera.

- 25 A: promedio de 90 % o más
B: promedio de menos de 90 % y 60 % o más
C: promedio de menos de 60 % y 40 % o más
D: promedio de menos de 40 %.

(3) Evaluación de la tasa de absorción de agua determinada como la tasa de cambio de peso (expresada en %)

30 Las muestras de ensayo ISO descritas anteriormente se sumergieron en agua destilada a 23 °C, y después de 110 días, el agua de la superficie fue eliminada y, a continuación se midió el peso y la tasa de absorción de agua (la tasa del cambio de peso expresada en %) se calculó a partir de la diferencia entre los pesos antes y después de la inmersión para observar los cambios en la tasa de absorción de agua con el tiempo.

35 Además, la tasa de absorción de agua se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios:

- 40 A: menos de 5 %
B: 5 % o más y menos de 7 %
C: 7 % o más y menos de 10 %
D: 10 % o más.

(4) Índice de cristalinidad

45 Los microgránulos descritos anteriormente se moldearon por inyección en muestras de ensayo que tienen un grosor de 4 mm usando la máquina de moldeo por inyección "modelo SE130DU-HP" disponible en Sumitomo Heavy Industries, Ltd. en las condiciones de una temperatura de cilindro de 250 °C a 300 °C, una temperatura de molde de 30 °C y un tiempo del ciclo de moldeo de 40 segundos. Los productos moldeados resultantes se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando "DSC-60" disponible en SHIMADZU CORPORATION. La evaluación se hizo de acuerdo con los máximos de cristalización durante el calentamiento de la siguiente manera:

- 50 A: máximos de cristalización durante el calentamiento con 0 J/g o más y menos de 3 J/g
B: máximos de cristalización durante el calentamiento con 3 J/g o más y menos de 5 J/g
C: máximos de cristalización durante el calentamiento con 5 J/g o más y menos de 7 J/g
55 D: máximos de cristalización durante el calentamiento con 7 J/g o más.

(5) Evaluación global

Basándose en los resultados de (1) a (4) anteriores, se contaron los números totales de clasificaciones A a D.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 1 comparativo	Ejemplo 2 comparativo	Ejemplo 3 comparativo	Ejemplo 4 comparativo
Resina (A) de poliamida alifática	Ny6								100		
	Ny 66	70	70	70	70	60	80	100			40
	MXD10	30				40				100	60
Resina de poliamida (B)	MPXD10-1				30						
	MPXD10-2		30				20				
Diferencia entre los puntos de fusión °C	PXD10			30							
		73,7	6,7	50,2	-25,3	73,7	50,2				73,7
Estabilidad dimensional (contracción de molde)	MD	1,14	1,42	1,17	1,54	0,33	1,2	1,48	0,28	0,43	0,89
	TD	1,24	1,67	1,24	1,73	0,1	1,3	1,76	0,13	0,03	0,95
Resistencia química (propiedad de flexión) Después de 7 días a 23 °C	HCl	B	C	B	C	A	B	C	A	A	A
		70 %	70 %	70 %	70 %	41 %	74 %	60 %	44 %	16 %	98 %
	NaOH	70 %	71 %	69 %	72 %	43 %	74 %	61 %	58 %	21 %	95 %
		76 %	71 %	77 %	69 %	57 %	79 %	65 %	65 %	37 %	99 %
	CaCl ₂	70 %	70 %	69 %	71 %	57 %	75 %	61 %	57 %	42 %	95 %
		84 %	74 %	85 %	70 %	60 %	85 %	70 %	59 %	43 %	99 %
Tasa de absorción de agua (después de 110 días a 23 °C)	Evaluación	69 %	70 %	70 %	70 %	57 %	60 %	57 %	43 %	43 %	96 %
		B	B	B	B	C	B	B	C	D	A
Índice de cristalinidad	Evaluación	3,4 %	3,6 %	3,4 %	3,7 %	5 %	3,1 %	7,3 %	10,8 %	1,30 %	2 %
		A	A	A	A	B	A	A	C	D	A
Evaluación global	Evaluación	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D
		2	2	2	2	2	1	2	1	2	3
		2	2	2	2	1	3	2	0	0	0
		0	0	0	0	1	0	0	3	0	0
Evaluación global	Evaluación	0	0	0	0	0	0	0	2	1	1
		0	0	0	0	0	0	0	0	2	1

Los resultados anteriores muestran que los Ejemplos comparativos tuvieron una evaluación global baja (un número elevado de la clasificación C) como en el caso del Ejemplo comparativo 1 o una clasificación D incluida que condujo a un defecto crítico como en el caso de los Ejemplos comparativos 2 a 4. Por el contrario, los Ejemplos incluyeron números elevados de la clasificación A y clasificación B y ninguno de ellos incluyó la clasificación D, lo que muestra que son excelentes materiales con propiedades equilibradas. Específicamente, los sistemas de los Ejemplos comparativos 1 y 2 compuestos únicamente de una poliamida alifática tienen una elevada cristalinidad, pero una baja resistencia química y una elevada tasa de absorción de agua. Por otra parte, se encontró que los sistemas de los Ejemplos comparativos 3 y 4 que contenían elevados niveles de una resina de poliamida (B) eran defectuosos para su uso como productos moldeados ya que tenían un bajo índice de cristalinidad aunque tenían una elevada resistencia química.

Además, se prepararon microgránulos de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 100 partes en masa de la fibra de vidrio, 0,2 partes en masa del talco de grano fino, 0,1 partes en masa del estabilizador de amina secundaria aromática y 0,2 partes en masa del estabilizador inorgánico por 100 partes en masa de la composición de la resina y se sometieron a diversas evaluaciones. Las propiedades del producto moldeado resultante fueron igual de excelentes que las del Ejemplo 1.

Aplicabilidad industrial

Los productos moldeados de la presente invención muestran una elevada resistencia química, baja tasa de absorción de agua y elevado índice de cristalinidad de modo que se pueden usar convenientemente como piezas diversas, y por lo tanto, encontrarán una aplicación industrial muy amplia. Además, los procedimientos de preparación de los productos moldeados de acuerdo con la presente invención permiten preparar productos moldeados que tienen una elevada estabilidad dimensional.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un producto moldeado formado a partir de una composición de resina de poliamida que contiene de 50 a 99 partes en masa de (A) una resina de poliamida alifática y de 50 a 1 partes en masa de (B) una resina de poliamida compuesta por el 70 % en moles o más de una unidad estructural de diamina derivada de xililendiamina y por el 50 % en moles o más de una unidad estructural de ácido dicarboxílico derivado de ácido sebácico, siempre que el total de (A) y (B) sea de 100 partes en masa en donde la xililendiamina está compuesta por el 50 al 100 % en moles de m-xililendiamina y por el 0 al 50 % en moles de p-xililendiamina.
- 10 2. El producto moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de poliamida alifática (A) es poliamida 6 o poliamida 66.
- 15 3. El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la resina de poliamida (B) es una resina de poli(m-xilileno sebacamida) o una resina de poli(m-p-xilileno sebacamida).
4. El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la composición de la resina de poliamida contiene además de 1 a 230 partes en masa de (C) una carga por 100 partes en masa del total de la resina de poliamida (A) y la resina de poliamida (B).
- 20 5. El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene la parte más delgada que tiene un espesor de 0,5 mm o más.
- 25 6. El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cantidad de la resina de poliamida (B) contenida en la composición de la resina de poliamida es de 20 a 50 partes en masa por 100 partes en masa del total de (A) y (B).
- 30 7. El producto moldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que es formado mediante uno cualquiera de moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión y moldeo por soplado directo.
- 35 8. Un procedimiento de preparación de un producto moldeado, que comprende moldear una composición de resina de poliamida que contiene de 50 a 99 partes en masa de (A) una resina de poliamida alifática y de 50 a 1 partes en masa de (B) una resina de poliamida compuesta por el 70 % en moles o más de una unidad estructural de diamina derivada de xililendiamina y por el 50 % en moles o más de una unidad estructural de ácido dicarboxílico derivado de ácido sebácico (siempre que el total de (A) y (B) sea de 100 partes en masa) en donde la xililendiamina está compuesta por el 50 al 100 % en moles de m-xililendiamina y por el 0 al 50 % en moles de p-xililendiamina, mediante uno cualquiera de moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por vacío, moldeo por presión y moldeo por soplado directo.