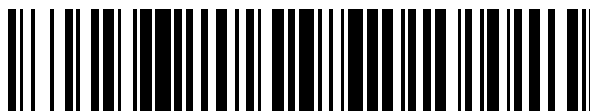


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 869**

51 Int. Cl.:

B29C 47/92 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
B29C 47/38 (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B29C 47/60 (2006.01)
B29C 47/82 (2006.01)
B29C 49/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2011 PCT/JP2011/077563**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO12073969**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2011 E 11844709 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2647483**

54 Título: **Artículo moldeado que tiene excelentes propiedades de barrera contra combustibles**

30 Prioridad:

30.11.2010 JP 2010267650

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

27.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOUNO, KENJI y
OTAKI, RYOJI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 647 869 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

Artículo moldeado que tiene excelentes propiedades de barrera contra combustibles

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de producción de un artículo moldeado que tiene excelentes propiedades de barrera contra los combustibles.

10 **Antecedentes de la técnica**

En los últimos años, un recipiente de combustible compuesto por una resina fabricada mediante moldeo por soplado o similar ha llamado la atención como recipiente de almacenamiento de combustible desde el punto de vista del ahorro de peso, eliminando el tratamiento de prevención de la oxidación, mejorando el grado de libertad de la forma, reduciendo el proceso muchas horas, automatizando la fabricación, y similares. Esto ha impulsado el reemplazo de los recipientes de almacenamiento de combustible metálicos por otros de resina.

Muchos de los recipientes de almacenamiento de combustible están compuestos de polietileno de alta densidad (denominado de aquí en adelante "HDPE"), que tiene una excelente resistencia mecánica, capacidad de conformación y eficiencia económica, pero un mal rendimiento de la barrera contra el combustible introducido en los recipientes. Por otro lado, la regulación de la permeabilidad del combustible en los recipientes de resina se ajusta cada año desde el punto de vista de la prevención de la contaminación ambiental. El rendimiento de barrera contra el combustible requerido por la regulación de la permeabilidad del combustible apenas se proporciona a los recipientes compuestos de HDPE (denominado de aquí en adelante "recipiente de HDPE"). Por lo tanto, la tecnología para mejorar las propiedades de barrera contra el combustible es muy deseada.

Como uno de los métodos para mejorar las propiedades de barrera contra el combustible de un recipiente de HDPE, se conoce el método de someter la superficie interior de un recipiente de HDPE a un tratamiento con clorofluorocarbono o sulfona (véase el Documento de patente 1). Este método tiene la ventaja de que la instalación en la que los recipientes de HDPE se han fabricado convencionalmente se puede usar tal cual. Sin embargo, este método tiene desventajas entre las que se incluyen que debe garantizarse la seguridad para el manejo de gases tóxicos durante el tratamiento con flúor, que el coste de recoger el gas tóxico es elevado después del tratamiento y que se requiere un tiempo de inspección de la calidad para los recipientes de HDPE fluorado.

Se conoce el método de formación de la estructura de sección transversal de un recipiente de HDPE en una estructura multicapa laminando una resina con propiedades de barrera contra los combustibles tal como una resina de copolímero de alcohol etilvinílico (denominado de aquí en adelante "EVOH") en la capa intermedia del recipiente de HDPE (véase el Documento de patente 2). De acuerdo con este método, un recipiente de HDPE sobre el que se lamina una capa de EVOH puede tener mucho mejores propiedades de barrera contra los combustibles que un recipiente convencional de HDPE. Además, el espesor de una capa de EVOH laminada en la capa intermedia de un recipiente de HDPE puede controlar el rendimiento de barrera contra combustibles del recipiente para fabricar fácilmente un recipiente con el rendimiento de barrera contra combustibles deseado.

Sin embargo, en la instalación en la que se han fabricado recipientes de HDPE en el pasado, este método no se puede usar para fabricar un recipiente de HDPE en el que se lamina una capa de EVOH. En concreto, el equipo de fabricación de un recipiente de HDPE sobre el que se lamina una capa de EVOH debe estar dotado de una máquina de moldeo por soplado de múltiples capas con al menos tres o más extrusoras que extruyan el HDPE, una resina adhesiva y EVOH respectivamente en el interior de un recipiente de HDPE. Esto aumenta el coste del equipo de fabricación de un recipiente de HDPE sobre el que laminar una capa de EVOH.

En general, es inevitable que, en un recipiente fabricado mediante moldeo por soplado directo, quede la parte producida por el estrangulamiento de un parison con un molde, que se denomina "parte de estrangulamiento". Luego, en el recipiente multicapa, se genera una cara que coincide con la capa interior de HDPE en la sección transversal de la parte de estrangulamiento, produciéndose una parte en la que se corta la capa de EVOH. Un recipiente delgado tiene una cara sumamente fina que coincide con la capa interior de HDPE en la parte de estrangulamiento, lo que apenas hace que el combustible penetre a través de la cara coincidente. Sin embargo, en un recipiente en el que se requiera una alta resistencia como recipiente de combustible, la capa interior de HDPE, en general, es más gruesa. Como la capa interior de HDPE es más gruesa, el combustible penetra más fácilmente a través de la cara coincidente.

Como otro método para mejorar las propiedades de barrera contra los combustibles de un recipiente de HDPE, se conoce el método de fabricación de un recipiente de una sola capa a partir de la composición en la que se mezcla una resina de poliamida tal como nailon 6 con una resina adhesiva y HDPE (véanse los documentos de patente 3 y 4). De acuerdo con este método, la instalación en la que se ha fabricado un recipiente convencional de HDPE se puede usar casi tal cual. Además, un recipiente de HDPE puede tener propiedades de barrera contra los combustibles similares a aquellas con una estructura multicapa dispersando una resina de poliamida en la

composición en forma de escamas, es decir, líneas vistas en sección transversal del artículo moldeado. Dado que los materiales de resina que componen un recipiente de HDPE son los mismos que componen el resto de materiales y los materiales purgados generados mientras se fabrica el recipiente de HDPE, los materiales de resina del recipiente de HDPE, en contraste con los de un recipiente fluorado, se pueden triturar con un desintegrador, alimentado a un extrusora como materiales reciclados, y luego reciclado como uno de los materiales que componen un recipiente. Mediante el uso de este método y la aplicación de la composición en la que se mezclan la resina de poliamida, una resina adhesiva y HDPE en lugar de HDPE en la capa interior del recipiente multicapa, se puede reducir la penetración de combustible a través de la cara coincidente con la capa interior de HDPE en la parte de estrangulamiento.

Entre las resinas de poliamida, en particular, la polimetaxililenadipamida, cuyos componentes principales son la metaxililendiamina y el ácido adípico, es un material con excelentes propiedades de barrera contra los gases como el oxígeno, el dióxido de carbono y similares, y con una excelente resistencia a diversos disolventes orgánicos en comparación con otras poliamidas. Este material puede proporcionar fácilmente un recipiente con mucho mejores propiedades de barrera contra los combustibles que el nylon 6 (véanse los Documentos de patente 5 y 6). Sin embargo, el punto de fusión de la polimetaxililenadipamida suele ser superior a la temperatura del proceso para la fabricación de un recipiente de HDPE. Por esta razón, el intervalo de condiciones del proceso de moldeo para dispersar la polimetaxililenadipamida en la composición en forma de escamas y para evitar que el HDPE se deteriore durante el proceso de fusión tiende a ser limitado. Por lo tanto, cuando cambian las condiciones del proceso de moldeo tales como la temperatura de la extrusora y la velocidad de la extrusora, se cambia el estado de dispersión de la polimetaxililenadipamida en la composición. Esto, en ocasiones, hace que varíe el rendimiento de la barrera contra los combustibles del artículo moldeado obtenido. Para fabricar un artículo que proporcione un rendimiento estable, se tienen que controlar las condiciones de moldeo durante la fabricación, se debe examinar la calidad del artículo obtenido en detalle y el artículo obtenido debe verificarse en cada moldeo para determinar si el artículo proporciona un rendimiento estable. Basándose en esto, no se puede decir que la productividad sea alta.

Lista de citas

Documento de patente 1: JP60-6735 A;
 Documento de patente 2: JP6-328634 A;
 Documento de patente 3: JP55-121017 A;
 Documento de patente 4: JP58-209562 A;
 Documento de patente 5: JP2005-206806 A;
 Documento de patente 6: JP2007-177208 A.

Divulgación de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de fabricación estable de un artículo moldeado tal como una lámina o un recipiente hueco con propiedades de barrera contra los combustibles, en el que el artículo moldeado se compone de una composición de resina generada por fusión y la mezcla de una poliolefina, una poliolefina adhesiva y una poliamida que contiene un grupo metaxilileno.

Para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores estudiaron exhaustivamente la forma del tornillo y el intervalo de ajuste de la temperatura del cilindro de un extrusora de un solo eje fundiendo y mezclando materiales de resina para fabricar un artículo moldeado que incluye una composición de resina generada fundiendo y mezclando una poliolefina, una poliolefina adhesiva y una poliamida que contiene un grupo metaxilileno. Como resultado de ello, los inventores han encontrado que (1) con un extrusora en el que se inserta un tornillo, en el que la proporción de las longitudes de la parte de alimentación, la parte de compresión y la parte de medición que componen la forma del tornillo está dentro de un intervalo específico, el artículo moldeado se obtiene fácilmente mediante moldeo por extrusión bajo un conjunto específico de condiciones de fabricación de (2) el ajuste de la temperatura del cilindro y (3) la velocidad de cizalla del tornillo. Los inventores también han encontrado que el presente artículo moldeado tiene altas propiedades de barrera contra los combustibles debido a la dispersión de una resina de poliamida que contiene un grupo metaxilileno en una composición de resina que compone el artículo moldeado en forma de escamas. De este modo, se obtiene la presente invención.

La presente invención proporciona un método de producción de un artículo moldeado que incluye una composición de resina, generándose la composición de resina mediante el uso de una extrusora de un solo eje que satisface la siguiente condición (1), y mediante la fusión y mezcla de una mezcla en bruto en las siguientes condiciones (2) y (3), obteniéndose la mezcla en bruto mediante la mezcla de 40 a 90 partes en masa de una poliolefina (A), de 3 a 30 partes en masa de una poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y de 3 a 50 partes en masa de una poliolefina adhesiva (C).

(1) La extrusora de un solo eje incluye:

un tornillo que tiene un eje de tornillo y una parte de roscado formada en espiral en el lado del eje de tornillo, transportando la parte de roscado la composición de resina desde el extremo de la base hasta el extremo

superior del eje de tornillo mediante la rotación del eje de tornillo;
 un cilindro que tiene una cara circunferencial interior con una forma de la cara interior cilíndrica, estando, en el cilindro, el tornillo insertado de forma giratoria;
 una pluralidad de controladores de la temperatura que ajustan la temperatura de la composición de resina transportada desde el extremo de la base hasta el extremo superior mediante el giro del tornillo; y
 un accionamiento del tornillo que gira a una velocidad de cizalla predeterminada,
 el eje del tornillo incluye: una parte de alimentación que es una parte en la que la profundidad del canal del tornillo entre el extremo de la punta de la parte de roscado y la superficie del eje del tornillo desde el extremo de la base hasta el extremo superior del eje del tornillo es constante; una parte de compresión a continuación de la parte de alimentación, siendo la parte de compresión una parte en la que la profundidad del canal del tornillo es gradualmente más corta; y una parte de medición a continuación de la parte de compresión, siendo la parte de medición una parte en la que la profundidad del canal del tornillo es más corta y constante que la de la parte de alimentación,
 la proporción de la longitud de la parte de alimentación con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,43 a 0,55, la proporción de la longitud de la parte de compresión con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20 a 0,30, la proporción de la longitud de la parte de medición con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20 a 0,40, y la suma de las proporciones es de 1,0.

(2) El límite superior de la temperatura del cilindro de la parte de alimentación está en el intervalo de 4 °C a una temperatura que es 20 °C superior al punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), y las temperaturas del cilindro de la parte de compresión y la parte de medición están en el intervalo de (i) una temperatura que es 30 °C inferior a la del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) a (ii) una temperatura que es 20 °C superior al punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B).

(3) La velocidad de cizalla predeterminada es de 14/segundo o superior.

A través del uso del método de fabricación de la presente invención, se puede obtener fácilmente un artículo moldeado con altas propiedades de barrera contra los combustibles debido a la dispersión de una poliamida que contiene un grupo metaxilileno en una composición de resina que compone el artículo moldeado en forma de escamas.

El artículo moldeado obtenido mediante el método de fabricación de la presente invención tiene un excelente comportamiento de barrera contra los combustibles y muestra pequeñas variaciones en el lote y entre los lotes, pudiéndose usar como un recipiente para combustible, productos químicos, pesticidas, bebidas o similares.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 muestra una vista en sección transversal vertical que ilustra la construcción total de un primer ejemplo de la presente invención.

Modo preferido para llevar a cabo la invención

La poliolefina (A) usada en la presente invención es un material principal que compone el artículo moldeado. Como material principal, se puede usar cualquier material sin limitación, siempre que se use como un material que componga el artículo moldeado. El material principal incluye polietilenos ilustrados por un polietileno de baja densidad, un polietileno de densidad media, un polietileno de alta densidad y un polietileno de baja densidad lineal; polipropilenos ilustrados por un homopolímero de propileno, un copolímero de bloques de etileno-propileno y un copolímero al azar de etileno-propileno; homopolímeros de hidrocarburos de etileno con dos o más átomos de carbono tales como 1-polibuteno y 1-polimetilpenteno; homopolímeros de α -olefina con de 3 a 20 átomos de carbono; copolímeros de α -olefinas con de 3 a 20 átomos de carbono; y copolímeros de una α -olefina con de 3 a 20 átomos de carbono y una olefina cíclica. El material principal es más preferentemente un polietileno y un polipropileno, aún más preferentemente un polietileno de alta densidad (HDPE). Estas poliolefinas se pueden usar solas como el material principal del artículo moldeado o se pueden usar como una mezcla en combinación de dos o más.

La poliolefina usada en la presente invención tiene preferentemente alta viscosidad de fusión para evitar que el parísón de la reducción provoque una desigualdad en el espesor del artículo moldeado. De manera similar, la lámina también tiene preferentemente una alta viscosidad de fusión para evitar la reducción. En concreto, el índice de fluidez (MFR) está en el intervalo de preferentemente 0,03 g/10 minutos o superior (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C) y 2 g/10 minutos o inferior (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C), más preferentemente 0,15 g/10 minutos o superior (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C) y 1 g/10 minutos o inferior (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C), aún más preferentemente 0,2 g/10 minutos o superior (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C) y 0,8 g/10 minutos o inferior (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C). Mediante el uso de poliolefinas que muestran un MFR que está en el intervalo mencionado anteriormente, se puede obtener fácilmente un artículo moldeado con una pequeña reducción y un

espesor controlado. La poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se dispersa fácilmente en la composición de resina en forma de escamas de modo que el artículo moldeado puede tener excelentes propiedades de barrera contra los combustibles.

5 La poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) usada en la presente invención contiene una unidad de diamina que incluye el 70 % en moles o más de una unidad de metaxililendiamina y una unidad de ácido dicarboxílico que incluye el 50 % en moles o más de una unidad de ácido adípico. La poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) usada en la presente invención puede contener además otras unidades estructurales sin socavar el efecto de la presente invención. En la presente invención, una unidad inducida a partir de ácido dicarboxílico y una unidad
10 inducida a partir de diamina se denominan "unidad de ácido dicarboxílico" y "unidad de diamina", respectivamente.

La unidad de diamina de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) contiene el 70 % en moles o más, preferentemente el 80 % en moles o más, más preferentemente el 90 % en moles o más de una unidad de metaxililendiamina, desde el punto de vista de mejorar las propiedades de barrera contra los combustibles del artículo moldeado. Cuando el contenido de la unidad de metaxililendiamina de una unidad de diamina es del 70 %
15 en moles o superior, se pueden mejorar de manera eficaz las propiedades de barrera contra los combustibles de un artículo moldeado compuesto de la composición de resina obtenida.

Un compuesto capaz de componer una unidad de diamina distinta de la unidad de metaxililendiamina en la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) usada en la presente invención incluye una diamina aromática tal como *p*-xililendiamina; diaminas alicíclicas tales como 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y tetrametilendiamina; y diaminas alifáticas tales como hexametilendiamina, nonanometilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, pero sin limitación. Estas se pueden usar solas o en combinación de dos o más.
20

La unidad de ácido dicarboxílico que compone la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) contiene el 50 % en moles o más, preferentemente el 60 % en moles o más, más preferentemente el 70 % en moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico α,ω -alifático, desde los puntos de vista de la prevención de que la cristalinidad de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) disminuya excesivamente y mejore el comportamiento de barrera
25 contra los combustibles del artículo moldeado.

Un compuesto capaz de componer una unidad de ácido dicarboxílico α,ω -alifático incluye ácido subérico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido dodecanoico. Debido al excelente rendimiento para mantener buenas propiedades de barrera contra los combustibles y buena cristalinidad, se prefieren el ácido adípico y el ácido sebácico, y en particular, se usa preferentemente ácido adípico.
30

Un compuesto capaz de componer una unidad de ácido dicarboxílico diferente de una unidad de ácido dicarboxílico α,ω -alifático incluye ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido *o*-ftálico, ácido xililendicarboxílico y ácido naftalendicarboxílico, pero sin limitación. En particular, se prefieren el ácido isoftálico y el ácido 2,6-naftalendicarboxílico, porque estos ácidos pueden proporcionar fácilmente una poliamida con excelentes propiedades de barrera contra los combustibles sin inhibir la reacción de policondensación durante la generación de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B).
35

El contenido de una unidad de ácido isoftálico y/o una unidad de ácido 2,6-naftalendicarboxílico es preferentemente del 30 % en moles o inferior, más preferentemente del 20 % en moles o inferior, aún más preferentemente del 15 % en moles o inferior basado en la unidad de ácido dicarboxílico. El contenido de una unidad de ácido isoftálico y una unidad de ácido 2,6-naftalendicarboxílico que está en el intervalo mencionado anteriormente permite que el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en la composición de resina sea constante para poderse proporcionar el comportamiento de barrera contra los combustibles al artículo moldeado.
40

Además de la unidad de diamina y la unidad de ácido dicarboxílico, como una unidad copolimerizada que compone la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), se pueden usar lactamas tales como ϵ -caprolactama y lauro lactama; ácidos aminocarboxílicos alifáticos tales como ácido aminocaproico y ácido aminoundecanoico; y se puede usar un ácido aminocarboxílico aromático tal como ácido *p*-aminometilbenzoico sin socavar el efecto de la presente invención.
45

La poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se produce mediante polimerización por condensación en estado fundido (polimerización por fusión). Por ejemplo, se calienta una sal de nylon compuesta de diamina y ácido dicarboxílico en presencia de agua a mayor presión y luego se polimeriza en estado fundido mientras se eliminan el agua añadida y el agua de condensación. Como alternativa, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se produce añadiendo directamente diamina en ácido dicarboxílico fundido mediante polimerización por condensación. En este caso, para mantener el sistema de reacción en un líquido homogéneo se añade de manera continua en ácido dicarboxílico, durante lo que la mezcla se calienta sin que la temperatura del sistema de reacción caiga por debajo del punto de fusión de la oligoamida y la poliamida generada para potenciar la polimerización por condensación.
50

En el sistema de polimerización por condensación para generar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), puede añadirse un compuesto que contenga un átomo de fósforo para conseguir efectos sobre la potenciación de la reacción de amidación y sobre la prevención de la coloración durante la polimerización por condensación. El compuesto que contiene átomos de fósforo incluye compuestos de ácido fosfínico tales como ácido dimetilfosfínico y ácido fenilmetilfosfínico; compuestos de hipofosfito tales como ácido hipofosforoso, hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio, hipofosfito de litio e hipofosfito de etilo; compuestos de fosfonito tales como ácido fenilfosfónico, fenilfosfonito de sodio, fenilfosfonito de potasio, fenilfosfonito de litio y fenilfosfonito de etilo; compuestos de fosfonato tales como ácido fenilfosfónico, ácido etilfosfónico, fenilfosfonato de sodio, fenilfosfonato de potasio, fenilfosfonato de litio, fenilfosfonato de dietilo, etilfosfonato de sodio y etilfosfonato de potasio; compuestos de fosfito tales como ácido fosforoso, hidrogenofosfito de sodio, fosfito de sodio, fosfito de trietilo y fosfito de trifenilo; y ácido pirofosforoso. Entre estos, en particular, se usan preferentemente los hipofosfitos metálicos tales como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio e hipofosfito de litio debido a los altos efectos sobre la potenciación de la reacción de amidación y sobre la prevención de la coloración. En particular, se prefiere el hipofosfito de sodio. Sin embargo, el compuesto que contiene átomos de fósforo que puede usarse en la presente invención no se limita a estos compuestos.

La cantidad aditiva del compuesto que contiene átomos de fósforo añadida al sistema de polimerización por condensación para generar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) es preferentemente de 1 a 1.000 ppm, más preferentemente de 1 a 500 ppm, aún más preferentemente de 5 a 450 ppm, en particular, preferentemente de 10 a 400 ppm, equivalente a la concentración de átomos de fósforo de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B). El Ajuste de la cantidad aditiva del compuesto que contiene átomos de fósforo dentro del intervalo mencionado anteriormente puede evitar que la poliamida (B) que contiene un grupo xilileno se coloree durante la polimerización por condensación.

En el sistema de polimerización por condensación para generar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), se usa preferentemente un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo junto con el compuesto que contiene átomos de fósforo. Para evitar que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se coloree durante la polimerización por condensación, debe estar presente un compuesto que contenga átomos de fósforo en cantidad suficiente. Sin embargo, en algunos casos, el compuesto que contiene átomos de fósforo podría potenciar la gelificación de la poliamida (B) que contiene un grupo xilileno. Con el fin de ajustar la velocidad de reacción de la amidación, preferentemente coexiste un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo con el compuesto que contiene átomos de fósforo. Dichos compuestos de metal incluyen, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino/metal alcalinotérreo tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio e hidróxido de bario; y acetatos de metal alcalino/metal alcalinotérreo tales como acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio y acetato de bario, pero pueden usarse sin limitarse a estos compuestos. Cuando el compuesto de metal alcalino o el compuesto de metal alcalinotérreo se añade al sistema de polimerización por condensación para generar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), la proporción molar del compuesto metálico con respecto al compuesto que contiene átomos de fósforo es preferentemente de 0,5 a 2,0, más preferentemente de 0,6 a 1,8, aún más preferentemente de 0,7 a 1,5. El ajuste de la cantidad aditiva de un compuesto de metal alcalino o un compuesto de metal alcalinotérreo dentro del intervalo mencionado anteriormente puede lograr el efecto sobre la potenciación de la reacción de amidación del compuesto que contiene átomos de fósforo y puede suprimir la generación de gel.

Tras derivar y granular, se puede secar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) obtenida mediante la polimerización por condensación en estado fundido para su uso o puede someterse a polimerización en fase sólida para mejorar más el grado de polimerización. Como calentador usado para el secado o la polimerización en fase sólida, se puede usar adecuadamente un secador continuo de aire caliente; calentadores de tambor giratorio tales como una secadora, un secador cónico y un secador giratorio; y un calentador cónico provisto internamente de una pala de rotor denominado mezclador Nauta. Sin embargo, se pueden usar métodos y dispositivos bien conocidos sin limitarse a estos calentadores. En particular, cuando una poliamida se somete a polimerización en fase sólida, se usa preferentemente un calentador de tambor giratorio entre los dispositivos mencionados anteriormente, porque este calentador puede sellar el sistema y potenciar fácilmente la polimerización por condensación sin la presencia de oxígeno que cause coloración.

Existen algunos índices del grado de polimerización de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), pero, en general, se usa la viscosidad relativa. La viscosidad relativa de la poliamida que contiene un grupo xilileno es preferentemente de 2,0 a 4,5, más preferentemente de 2,1 a 4,1, aún más preferentemente de 2,3 a 4,0. El ajuste de la viscosidad relativa de la poliamida que contiene grupos xilileno dentro del intervalo mencionado anteriormente puede estabilizar el proceso de moldeo y puede proporcionar un artículo moldeado que tenga un aspecto excelente. La viscosidad relativa se denomina en el presente documento proporción del tiempo de caída libre t de 1 g de poliamida disuelta en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % con respecto al tiempo de caída libre t_0 de ácido sulfúrico al 96 %, que está representado por la siguiente expresión. Los tiempos de caída libre t_0 y t se miden a 25 °C con un viscosímetro Cannon-Fenske.

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0$$

En la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), se pueden añadir aditivos tales como un antioxidante, un agente deslustrante, un estabilizador resistente al calor, un estabilizador ante la intemperie, un absorbente de radiación ultravioleta, un agente nucleante, un plastificante, un retardante de la llama, un agente antiestático, un protector del color, un lubricante y un agente antigelificante; arcilla tal como silicato laminar; y una nanocarga sin socavar el efecto de la presente invención. Para modificar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), se pueden añadir diversas poliamidas tales como nylon 6, nylon 66 y un nylon no cristalino generado a partir de un monómero de ácido dicarboxílico aromático, y la resina modificada de estas poliamidas; una poliolefina y la resina modificada de la misma; un elastómero con una estructura de estireno; y similares según sea necesario. Sin embargo, los materiales que se añadirán para esta modificación no se limitan a los compuestos mencionados anteriormente, y se pueden combinar diversos materiales.

La poliolefina adhesiva (C) usada en la presente invención puede obtenerse mediante la poliolefina (A) mencionada anteriormente modificada por injerto con un ácido carboxílico insaturado o el anhídrido del mismo, que se usa ampliamente como una resina adhesiva en general. Los ejemplos específicos del ácido carboxílico insaturado o el anhídrido del mismo incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido α -etil-acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido tetrahidroftálico, ácido cloro-maleico, ácido butenil-succínico y los anhídridos de los mismos. En particular, se usan preferentemente ácido maleico y anhídrido maleico. Se usan diversos métodos conocidos de copolimerización por injerto de una poliolefina con el ácido carboxílico insaturado anteriormente mencionado o el anhídrido del mismo para obtener una poliolefina modificada. Por ejemplo, se funde una poliolefina con una extrusora, se disuelve en un disolvente, puede suspenderse en agua, o similar, antes de añadir un monómero de injerto a la poliolefina.

La poliolefina adhesiva (C) tiene un índice de fluidez (MFR) preferentemente de 0,01 a 5 g/10 minutos, más preferentemente de 0,02 a 4 g/10 minutos, aún más preferentemente de 0,03 a 3 g/10 minutos, a una carga de 2,16 kgf a 190 °C. El MFR que está en el intervalo mencionado anteriormente permite que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se disperse fácilmente en la composición de resina en forma de escamas y proporcione un artículo moldeado de alta resistencia con excelente resistencia adhesiva entre la poliolefina y la poliamida que contiene un grupo metaxilileno.

La cantidad usada de la poliolefina (A) en la presente invención es preferentemente del 40 al 90 % en masa, más preferentemente del 50 al 90 % en masa, aún más preferentemente del 60 al 80 % en masa basándose en la cantidad total de la poliolefina (A), la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y la poliolefina adhesiva (C). El ajuste de la cantidad usada de la poliolefina (A) dentro del intervalo mencionado anteriormente puede reducir al mínimo la disminución de la resistencia de un artículo moldeado compuesto de la composición de resina.

La cantidad usada de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en la presente invención es preferentemente del 3 al 30 % en masa, más preferentemente del 5 al 25 % en masa, aún más preferentemente del 5 al 20 % en masa basada en la cantidad total de la poliolefina (A), la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y la poliolefina adhesiva (C). El ajuste de la cantidad usada de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) dentro del intervalo mencionado anteriormente puede mejorar eficazmente el comportamiento de barrera contra los combustibles del artículo moldeado obtenido y puede evitar que la disminución de la resistencia caiga dentro de un intervalo práctico.

La cantidad usada de la poliolefina adhesiva (C) en la presente invención es preferentemente del 3 al 50 % en masa, más preferentemente del 5 al 40 % en masa, aún más preferentemente del 10 al 30 % en masa basada en la cantidad total de la poliolefina (A), la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y la poliolefina adhesiva (C). El ajuste de la cantidad usada de la poliolefina adhesiva dentro del intervalo mencionado anteriormente puede mejorar la adhesividad entre la poliolefina (A) y la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) que tienen baja adhesividad y pueden mejorar la resistencia del artículo moldeado.

La proporción de uso de la poliolefina adhesiva (C) con respecto a la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) es preferentemente de 0,8 a 5,0, más preferentemente de 1,0 a 4,5, aún más preferentemente de 1,0 a 4,0, en la proporción de masa. El ajuste de la proporción de uso de la poliolefina adhesiva (C) dentro del intervalo mencionado anteriormente puede mejorar la resistencia del artículo moldeado. Por ejemplo, incluso si un recipiente hueco que es el artículo moldeado se somete a un impacto tal como un impacto por caída, se puede evitar la separación en la superficie de contacto entre la poliolefina y la poliamida que contiene un grupo metaxilileno que están dispersas en la composición de resina para mantener la resistencia y las propiedades de barrera contra los combustibles del recipiente hueco.

En la composición de resina que compone un artículo moldeado en el método de fabricación de la presente invención, se pueden mezclar diversas poliolefinas copolimerizadas tales como un elastómero termoplástico, EEA (acrilato de etileno-etilo), EMA (metilacrilato de etileno) e ionómeros, excepto tres componentes de la poliolefina (A), la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y la poliolefina adhesiva (C). Además, los materiales purgados y las rebabas que se generan en el proceso de producción del artículo moldeado, así como los artículos inferiores que no se han fabricado como artículos moldeados, se pueden triturar. La velocidad de mezcla de los materiales triturados como el contenido en la composición de resina es preferentemente del 60 % en masa o inferior, más

preferentemente del 50 % en masa o inferior, aún más preferentemente del 40 % en masa o inferior, para reducir al mínimo la disminución de la resistencia del artículo moldeado. Cuando se mezcla el material triturado en lugar de una parte de la poliolefina que se va a usar, puede aumentarse la tasa de contenido de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en el artículo moldeado. En este caso, para evitar que la resistencia del artículo moldeado disminuya sustancialmente, los materiales triturados se mezclan de modo que el contenido de la poliolefina adhesiva (C) sea preferentemente de 0,8 a 5,0, más preferentemente de 1,0 a 4,5, aún más preferentemente de 1,0 a 4,0 veces el de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en la proporción de masa.

El método de fabricación de un recipiente hueco que es el artículo moldeado de la presente invención adopta preferentemente un moldeo por soplado directo. Para el moldeo por soplado directo, se puede aplicar un método convencionalmente conocido. Por ejemplo, se usa un aparato dotado de una extrusora, un adaptador, un troquel cilíndrico, un molde, un dispositivo de enfriamiento, un dispositivo de sujeción del molde y similares para fundir y mezclar una mezcla en bruto con la extrusora, extruyendo un parísón hueco en una cierta cantidad desde el troquel cilíndrico a través del adaptador, sujetando el parísón con el dispositivo de sujeción del molde, y soplando aire en y enfriando el parísón para formar un artículo moldeado. En el aparato, se puede usar un acumulador. Además, se usa un controlador de parísón para extruir el parísón con un espesor de pared controlado, de modo que se pueda fabricar un artículo moldeado que tenga una excelente distribución del espesor de la pared.

El método de fabricación de una lámina que es el artículo moldeado de la presente invención adopta preferentemente un enfriamiento por rodillo de troquel en forma de T. Por ejemplo, se usa una máquina de arrastre o similar dotada de una extrusora, un adaptador, un troquel en forma de T y un rodillo de enfriamiento para fundir y mezclar la mezcla en bruto con la extrusora, extruyendo una lámina de resina fundida del troquel en forma de T a través del adaptador, sujetando el parísón con el rodillo de enfriamiento, transfiriendo y enfriando el lado de la lámina sobre el lado del rodillo, cortando el lado de la lámina con tijeras y cuchillas de corte para formar una lámina de placa. A partir de la lámina de placa, se puede formar un artículo moldeado con una forma deseada mediante termoconformado.

El termoconformado proporciona un artículo moldeado, usando una zona de precalentamiento en la que se precalienta una lámina y usando un molde con la forma del artículo moldeado, precalentando primero y ablandando la lámina a una temperatura superior al punto de transición vítrea, sujetando la lámina ablandada con el molde con la forma del artículo moldeado, y moldeando la lámina aplicada en el molde en la forma del artículo moldeado, opcionalmente, al vacío y con aire comprimido, y luego enfriando la lámina moldeada.

Cuando se funde la mezcla en bruto y se mezcla con una extrusora, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) absorbe el calor proporcionado por un calentador de extrusora para ablandarse, recibe tensión de cizalla por la rotación del tornillo para extraerse finamente, y luego recibe la cizalla para cortarse en escamas. La poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) cortada en forma de escamas en la composición de resina se dispersa uniformemente en la composición (dispersión) de resina completa mediante mezcla debido a la rotación del tornillo. A continuación, un artículo moldeado compuesto por la composición de resina en la que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) uniformemente dispersada en forma de escamas proporciona un comportamiento de barrera contra los combustibles.

Sin embargo, si se recibe una tensión de cizalla excesiva en la composición de resina, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) no se dispersa solo en forma de escamas, sino que se corta en partículas más pequeñas. Como resultado de ello, se reduce el comportamiento de barrera contra los combustibles del artículo moldeado.

Por lo tanto, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) debe diseñarse para que no se disperse en la composición de resina en forma de partículas pequeñas cuando recibe una tensión de cizalla excesiva.

En la presente invención, para obtener un artículo moldeado que tenga excelentes propiedades de barrera contra los combustibles, es importante dispersar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en la composición de resina en forma de escamas. Para formar un artículo moldeado con rendimiento estable en cualquier momento, el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en la composición de resina no debería cambiarse ni siquiera si las condiciones de moldeo tienen alguna fluctuación. Entonces, se han estudiado de diversas maneras las condiciones del proceso de moldeo para dispersar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en la composición de resina en forma de escamas cuando la mezcla en bruto se funde y se mezcla. Como resultado de ello, se ha descubierto que es importante controlar la forma del tornillo, así como el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla que se usan en una extrusora de un solo eje.

De acuerdo con el método de fabricación de un artículo moldeado que incluye una composición de resina con una extrusora de un solo eje que satisface la siguiente condición (1), en el que la composición de resina se genera fundiendo y mezclando una mezcla en bruto en las siguientes condiciones (2) y (3), obteniéndose la mezcla en bruto mediante la mezcla de 40 a 90 partes en masa de una poliolefina (A), de 3 a 30 partes en masa de una poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y de 3 a 50 partes en masa de una poliolefina adhesiva (C), se ha encontrado que el artículo moldeado obtenido tiene altas propiedades de barrera contra los combustibles debido a que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se dispersa en una composición de resina que compone el artículo

moldeado en forma de escamas.

(1) La extrusora de un solo eje incluye:

5 un tornillo que tiene un eje de tornillo y una parte de roscado formada en espiral en el lado del eje de tornillo, transportando la parte de roscado la composición de resina desde el extremo de base hasta el extremo superior del eje de tornillo mediante la rotación del eje de tornillo;
 un cilindro que tiene una cara circunferencial interior con una forma de la cara interior cilíndrica, estando, en el cilindro, el tornillo insertado de forma giratoria;
 10 una pluralidad de controladores de la temperatura que ajustan la temperatura de la composición de resina transportada desde el extremo de la base hasta el extremo superior mediante el giro del tornillo; y
 un accionamiento del tornillo que gira a una velocidad de cizalla predeterminada,
 el eje del tornillo incluye: una parte de alimentación que es una parte en la que la profundidad del canal del tornillo entre el extremo de la punta de la parte de roscado y la superficie del eje del tornillo desde el extremo de la base hasta el extremo superior del eje del tornillo es constante; una parte de compresión a continuación de la parte de alimentación, siendo la parte de compresión una parte en la que la profundidad del canal del tornillo es gradualmente más corta; y una parte de medición a continuación de la parte de compresión, siendo la parte de medición una parte en la que la profundidad del canal del tornillo es más corta y constante que la de la parte de alimentación,
 20 la proporción de la longitud de la parte de alimentación con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,43 a 0,55, la proporción de la longitud de la parte de compresión con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20 a 0,30, la proporción de la longitud de la parte de medición con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20 a 0,40, y la suma de las proporciones es de 1,0.

25 (2) El límite superior de la temperatura del cilindro de la parte de alimentación está en el intervalo de 4 °C a una temperatura que es 20 °C superior al punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), y las temperaturas del cilindro de la parte de compresión y la parte de medición están en el intervalo de (i) una temperatura que es 30 °C inferior a la del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) a (ii) una temperatura que es 20 °C superior al punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B).

(3) La velocidad de cizalla predeterminada es de 14/segundo o superior.

35 La extrusora de un solo eje usada en la presente invención es una extrusora de un solo eje 100 como la mostrada en la Fig. 1. La extrusora de un solo eje 100 está dotada de una tolva 110 capaz de alimentar una mezcla en bruto; un tornillo 150 que se mueve, así como que plastifica y mezcla la mezcla de resina alimentada a la tolva 110 para obtenerse una composición de resina, y extruye esta composición de resina obtenida en una cantidad fija; un cilindro 140 que tiene una cara circunferencial interior 142 con una forma de la cara interior cilíndrica, estando, en el cilindro,
 40 el tornillo 150 insertado de forma giratoria; una pluralidad de controladores 120 de la temperatura, C1, C2 y C3 que calientan o enfrían la composición de resina moviendo el interior del cilindro 140 mediante la rotación del tornillo 150 para ajustar la temperatura de la composición de resina; un accionamiento de tornillo 170 que hace girar el tornillo 150 a una velocidad de cizalla predeterminada; y una parte de tobera 160 dotada de un puerto de descarga 162 que descarga la composición de resina extruida por el tornillo 150.

45 El tornillo 150 tiene un eje de tornillo 152 y una parte de roscado 154 formada en espiral en el lado del eje de tornillo 152. El diámetro exterior D de la parte de roscado 154 se establece ligeramente inferior al diámetro interior de la cara circunferencial interior 142.

50 El eje 152 del tornillo tiene una parte de alimentación 150a, una parte de compresión 150b a continuación de la parte de alimentación 150a, y una parte de medición 150c a continuación de la parte de compresión 150b, desde el extremo de la base hasta el extremo superior del eje 152 del tornillo.

55 La parte de alimentación 150a es una parte en la que la profundidad del canal del tornillo 150 (a veces denominada "altura" o "profundidad del tornillo") es constante (profundidad h2 del canal), que transporta y precalienta la mezcla en bruto. La parte de compresión 150b es una parte en la que la profundidad del canal es gradualmente más pequeña, que aplica cizalla para fundir la mezcla en bruto. La parte de medición 150c es una parte en la que la profundidad del canal del extremo superior del tornillo es pequeña y constante (profundidad h1 del canal), que transporta la composición de resina.

60 En el eje 152 del tornillo, la parte de alimentación 150a tiene la longitud L1 (longitud de alimentación), la parte de compresión 150b tiene la longitud L2 (intervalo de compresión) y la parte de medición 150c tiene la longitud L3 (longitud de medición).

65 La longitud eficaz L del tornillo de la presente invención es de la parte de roscado 154 del tornillo 150 (desde el inicio hasta el extremo de la rosca). La longitud eficaz L del tornillo es igual a la suma de la longitud L1 de la parte de

alimentación 150a, la longitud L2 de la parte de compresión 150b y la longitud L3 de la parte de medición 150c.

En la parte superior del eje 152 del tornillo (el lado del extremo derecho en la Fig. 1), en el siguiente caso (a), la parte sin la formación de la rosca (el lado del extremo derecho de la parte de roscado 154 en la Fig. 1) está incluida en la longitud eficaz L del tornillo. En el siguiente caso (b), esta parte no se incluye en la longitud eficaz L del tornillo.

(a) El diámetro de la parte sin la formación de la rosca se considera igual al diámetro d del eje 152 del tornillo correspondiente a la parte de medición 150c.

(b) El diámetro de la parte sin la formación de la rosca no se considera igual al diámetro d del eje 152 del tornillo correspondiente a la parte de medición 150c. Por ejemplo, la parte superior del tornillo es cónica.

La tolva 110 está dotada de una abertura 122 capaz de alimentar la mezcla en bruto desde arriba; un orificio 124 de inserción formado debajo de la abertura 122, a través del cual se inserta giratoriamente el extremo de la base del eje 152 del tornillo; y un controlador 120 de la temperatura en el que se forma un orificio 130 de agua de enfriamiento. El controlador 120 de la temperatura está configurado, por ejemplo, como una parte de enfriamiento capaz de hacer circular agua de enfriamiento hacia el orificio 130 de agua de enfriamiento para enfriar la mezcla en bruto movida por el tornillo 150 cerca de la abertura 122 y para ajustar la temperatura de la mezcla en bruto.

La extrusora de un solo eje 100 usada en la presente invención también está dotada de tres calentadores como controladores de la temperatura. Estos tres calentadores se denominan calentadores C1, C2 y C3 respectivamente, secuencialmente desde el extremo de la base hasta el extremo superior del eje 152 del tornillo.

A continuación, se explicará la forma del tornillo de la presente invención. El tornillo 150 de la presente invención es el tornillo 150 de un solo eje en el que la proporción de la longitud L1 de la parte de alimentación con respecto a la longitud eficaz L del tornillo está en el intervalo de 0,43 a 0,55, la proporción de la longitud L2 de la parte de compresión con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20 a 0,30, la proporción de la longitud L3 de la parte de medición con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20 a 0,40, y la suma de las proporciones es de 1,0.

La forma del tornillo de la presente invención tiene la proporción de la longitud L1 de la parte de alimentación 150a con respecto a la longitud eficaz L del tornillo de 0,43 a 0,55, preferentemente, de 0,50 a 0,55.

Si la proporción entre la longitud L1 de la parte de alimentación 150a con respecto a la longitud eficaz L de tornillo es inferior a 0,40, la poliolefina (A), la poliolefina adhesiva (C) y la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), que son los materiales de resina que se usarán, difícilmente se pueden precalentar. En particular, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) (punto de fusión = aproximadamente 240 °C), cuyo punto de fusión es superior al de la poliolefina (A) (punto de fusión = aproximadamente 130 °C) se precalienta de manera insuficiente. Esto hace que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno no fundida o aplastada salga del puerto 162 de descarga de la extrusora de un solo eje 100. Si la proporción de la longitud L1 de la parte de alimentación 150a con respecto a la longitud eficaz L del tornillo es superior a 0,55, no se obtienen las longitudes deseadas de la parte de compresión 150b y las partes de medición 150c, porque la longitud del cilindro 140 de la extrusora 100 es limitada. Por lo tanto, la proporción de la longitud L1 de la parte de alimentación 150a con respecto a la longitud eficaz del tornillo de la presente invención es de 0,43 a 0,55.

La forma del tornillo de la presente invención tiene la proporción de la longitud L2 de la parte de compresión 150b con respecto a la longitud eficaz L del tornillo de 0,20 a 0,30.

Si la proporción de la longitud L2 de la parte de compresión 150b con respecto a la longitud eficaz L de tornillo es superior a 0,30, la composición de resina recibe demasiada tensión de cizalla, lo que hace que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se disperse en la composición de resina en forma de pequeñas escamas. En otras palabras, cuando la composición de resina que compone el artículo moldeado se observa desde la sección transversal, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersa en la composición de resina en forma de líneas cortas, en su mayoría partículas. Si dichas partículas se dispersan, las propiedades de barrera contra los combustibles del artículo moldeado obtenido disminuyen.

Si la proporción de la longitud L2 de la parte de compresión 150b con respecto a la longitud eficaz L de tornillo es inferior a 0,10, no se produce el efecto de cizalla cuando la composición de resina se genera a partir de los materiales de resina, de modo que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) no se puede extraer de forma delgada en la composición de resina.

La forma del tornillo de la presente invención tiene una proporción de la longitud L3 de la parte de medición 150c con respecto a la longitud eficaz L del tornillo de 0,20 a 0,40.

Si la proporción de la longitud L3 de la parte de medición 150c con respecto a la longitud eficaz del tornillo es superior a 0,40, no se pueden obtener las longitudes deseadas de la parte de alimentación 150a y la parte de compresión 150b. Si la proporción de la longitud L3 de la parte de medición 150c con respecto a la longitud eficaz L

del tornillo es inferior a 0,10, la variación de la capacidad de extrusión (fenómeno de expansión) tiende a aumentar, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) tiende a dispersarse de manera irregular en la composición de resina en forma de escamas, y los tamaños de las escamas tienden a ser no uniformes.

5 La forma del tornillo de la presente invención tiene una proporción de compresión (C/R) de preferentemente 2,3 a 3,5, más preferentemente de 2,4 a 2,8.

10 La proporción de compresión (C/R) se presenta mediante la proporción del volumen de resina (volumen) de un paso de la parte de alimentación 150a con respecto al de un paso de la parte de medición 150c, y, en general, se calcula mediante la siguiente expresión.

Proporción de compresión = C/R

$$C/R = h2 (D-h2) / (h1 (D-h1))$$

15 h2 = profundidad del canal de la parte de alimentación (mm)
h1 = profundidad del canal de la parte de medición (mm)
D = diámetro del tornillo (mm).

20 El tornillo con una proporción de compresión de 2,3 o superior puede fundir lo suficiente la composición de resina. Como resultado de ello, se puede proporcionar el efecto de cizalla a la composición de resina de la poliolefina (A), la poliolefina adhesiva (C) y la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B). Principalmente, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se estira de manera eficaz y delgada. Si la proporción de compresión es de 3,5 o inferior, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se dispersa en la composición de resina en forma de escamas, pero no de partículas pequeñas, lo que conduce a un artículo moldeado obtenido que tiene excelentes propiedades de barrera contra los combustibles.

A continuación, se explicará la profundidad del canal en la forma del tornillo de la presente invención.

30 En el tornillo 150 de la presente invención, la profundidad del canal en la forma del tornillo con excelentes propiedades de dispersión y de mezcla es como se describe a continuación. La profundidad h2 del canal de la parte de alimentación 150a que lleva la mezcla en bruto sólida debería ser capaz de transportar la composición de resina de una cantidad correspondiente al volumen de la resina fundida en la parte de medición 150c. Sin embargo, a la luz de la gravedad específica a granel de la resina aglomerada y la resina fundida, h2 es inevitablemente superior a h1. Si la profundidad h1 del canal de la parte de medición 150c es grande, la capacidad de extrusión aumenta sin la capacidad de cizalla para la fusión. Por el contrario, si la profundidad h1 del canal de la parte de medición 150c es pequeña, la capacidad de extrusión se reduce.

35 Por ejemplo, como se desvela en el documento "Oshidashi Seikei (Extrusion)", 7ª edición revisada, Editorial Supervisor: Kenkichi Murakami, la profundidad del canal de la parte de alimentación 150^a, en general, es $h2 = (0,10-0,15) \times D$.

40 Para mantener las altas propiedades de barrera contra los combustibles de un artículo moldeado fabricado mediante el método de fabricación de la presente invención, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) debe dispersarse en la composición de resina en forma de escamas, pero no debe dispersarse demasiado en la forma de pequeñas partículas. Por lo tanto, en la presente invención, la forma del tornillo tiene la longitud relativamente reducida de la parte de compresión, que es la parte de mezcla de la dispersión para no aplicar excesiva cizalla, mezcla o dispersión. Basándose en la proporción de compresión, la profundidad h2 del canal de la parte de alimentación 150a puede ser superior a la profundidad del canal general mencionada anteriormente, que es preferentemente de 0,10D a 0,30D, más preferentemente de 0,15D a 0,26D.

45 Si la profundidad h2 del canal de la parte de alimentación 150a es inferior a 0,10D, la capacidad de extrusión se reduce demasiado. En el moldeo por soplado directo y similares, el tiempo de caída del parison es mayor para obtener la longitud del parison deseada correspondiente a la forma del molde, lo que provoca un ciclo de moldeo largo. Si la profundidad h2 del canal de la parte de alimentación 150a es superior a 0,30D, la capacidad de extrusión se incrementa, provocando el aumento de la carga del motor del accionamiento de tornillo 170. Esto requiere un motor de extrusión con una mayor capacidad del motor y causa fácilmente que el tornillo roto y la falta de la capacidad del calentador correspondan a la capacidad de alimentación de la parte de alimentación.

50 Como la proporción de la longitud L eficaz del tornillo con respecto al diámetro del tornillo D (= L/D) de la presente invención es mayor, la parte de alimentación, que es la zona de precalentamiento para los materiales de resina, se puede alargar eficazmente. Sin embargo, la capacidad del motor que acciona el tornillo también aumenta y, por lo tanto, no hay muchas ventajas económicas. Por esta razón, el tornillo de la presente invención tiene una L/D preferentemente de 22 a 32, más preferentemente de 24 a 28. Si la L/D es de 22 o superior, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) puede dispersarse en la composición de resina en forma de escamas. Si la L/D es de 32 o inferior, la capacidad del motor que acciona el tornillo se carga sin un problema económico.

La forma del tornillo se suele proporcionar con un tornillo de vuelo completo en el que el paso del tornillo continúa de manera constante hasta el extremo superior. Para mejorar el efecto de cizalla o para mejorar la dispersión, la parte de medición se suele proporcionar con la parte dentada con una sección de mezclado Dulmage o Maddock diferente de la forma del tornillo de la parte de alimentación.

5 En la presente invención, se puede usar cualquier tornillo general sin limitación. Sin embargo, para evitar que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) se disperse de forma excesiva y minuciosa en la composición de resina, se usa preferentemente un tornillo sin una sección de mezcla Dulmage o Maddock, que se denomina tornillo de vuelo completo. También se puede usar un tornillo de doble vuelo en el que la parte de alimentación y la parte de compresión tienen dos vuelos.

15 A continuación, se explicará el ajuste de la temperatura del cilindro de la extrusora de un solo eje de la presente invención. La extrusora de un solo eje usada en la presente invención está provista preferentemente de tres o más calentadores. Cuando se fabrica un artículo moldeado bastante grande con una extrusora con una L/D baja de 22 a 24, se aumenta la velocidad de rotación del tornillo de la extrusora para aumentar la cantidad de descarga, con el fin de intentar acortar el ciclo de moldeo. Sin embargo, en este caso, se acorta el tiempo de residencia de una mezcla en bruto en el cilindro de la extrusora. Es probable que esto provoque un precalentamiento insuficiente de la mezcla en bruto. Por lo tanto, para precalentar la mezcla en bruto alimentada en un cilindro de extrusión en la parte de alimentación del tornillo, la temperatura de la parte de alimentación se ajusta preferentemente alta. La temperatura de la parte de compresión se ajusta preferentemente alta para disminuir la viscosidad, a fin de suprimir la exotermia causada por la cizalla de la resina. En la parte de medición, la temperatura preferentemente se ajusta baja para suprimir el deterioro (amarilleamiento y reducción de las propiedades físicas) de la resina. Para cambiar las temperaturas del cilindro de esta manera, la extrusora está provista preferentemente de tres o más calentadores correspondientes a la parte de alimentación, la parte de compresión y la parte de medición del tornillo, respectivamente. Además, para fijar cada una de las temperaturas de las partes del cilindro que corresponden a la parte de alimentación, la parte de compresión y la parte de medición del tornillo respectivamente, cada una de las cuales tiene una longitud diferente, la extrusora tiene preferentemente tres o más calentadores.

30 Dado que la temperatura de descomposición de la poliolefina (A) está cerca del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), el intervalo de la temperatura para moldear la composición de resina de la presente invención se limita de forma natural. Sin embargo, el ajuste de cada una de las temperaturas del cilindro correspondientes a la parte de alimentación, la parte de compresión y la parte de medición del tornillo, respectivamente, en función del estado del equipo y de la forma del artículo moldeado puede suprimir la descomposición de la poliolefina, y puede aplicarse un proceso de moldeo para dispersar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) en la composición de resina que compone el artículo moldeado de la presente invención en forma de escamas.

40 En la extrusora de un solo eje en la que se inserta el tornillo que tiene la forma de la presente invención, la temperatura del cilindro de la parte de alimentación está en el intervalo de +20 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos, preferentemente +10 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos, más preferentemente el punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos; o 4 °C o más, preferentemente 15 °C o más, más preferentemente -70 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o más, particularmente aún más preferentemente -35 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o más.

45 Cuando la proporción de la longitud eficaz L del tornillo con respecto al diámetro del tornillo D (L/D) es grande, la zona de calentamiento puede dividirse en muchas partes como se ha descrito anteriormente. En ese caso, la parte inferior de la tolva en la que se alimentan los materiales de resina debe enfriarse con agua para evitar el bloqueo causado por los materiales de resina que se ablandan durante el calentamiento.

50 En general, la temperatura de la zona de calentamiento del cilindro representada por C1 también puede ajustarse significativamente baja cuando la zona de calentamiento del cilindro desempeña un papel en el transporte y el precalentamiento ligero de la mezcla en bruto. Se determina si la parte se expande de C1 a C2, en función de la longitud del calentador, en otras palabras, el número de divisiones de la zona de calentamiento.

55 Cuando se fabrica un artículo moldeado bastante grande con una extrusora con una L/D baja, se aumenta la velocidad de rotación del tornillo de la extrusora para aumentar la cantidad de descarga, con el fin de intentar acortar el ciclo de moldeo. Sin embargo, en este caso, se acorta el tiempo de residencia de una mezcla en bruto en el cilindro de la extrusora. Es probable que esto provoque un precalentamiento insuficiente de la mezcla en bruto. Por lo tanto, para precalentar la mezcla en bruto alimentada en un cilindro de extrusión en la parte de alimentación del tornillo, la temperatura de la parte de alimentación debe ser alta.

60 En la parte de alimentación, el ajuste de la temperatura del cilindro de la parte del 70 por ciento o más de la longitud del lado adyacente a la parte de compresión en la parte de alimentación se fija dentro del intervalo de preferentemente -70 °C a +20 °C, más preferentemente de -35 °C a +20 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno.

- 5 En la parte de alimentación, el ajuste de la temperatura del cilindro de la parte del 70 por ciento o más de la longitud del lado adyacente a la parte de compresión en la parte de alimentación dentro del intervalo de -70 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o más puede evitar que la mezcla en bruto se bloquee, y también puede evitar que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno no fundido salga de la salida de la extrusora. En la parte de alimentación, el ajuste de la temperatura del cilindro de esta parte dentro del intervalo de +20 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos puede dispersar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno en la composición de resina en forma de escamas sin precalentamiento excesivo de la mezcla en bruto para obtenerse un artículo moldeado con excelentes propiedades de barrera contra los combustibles.
- 10 Las temperaturas del cilindro de la parte de compresión y la parte de medición están en el intervalo de +20 °C, preferentemente +10 °C, del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos; y -30 °C, preferentemente -20 °C, del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o más.
- 15 Si las temperaturas del cilindro de la parte de compresión y la parte de medición se ajustan a menos de -30 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno tiende a no fundirse.
- 20 Si las temperaturas del cilindro de la parte de compresión y la parte de medición se ajustan a más de +20 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, la viscosidad de fusión de la poliolefina disminuye, y entonces, el artículo moldeado amarillea fácilmente. En este caso, en el moldeo por soplado directo para formar un recipiente y similares, la viscosidad de fusión de una resina que ha salido de la salida de una extrusora disminuye, lo que provoca la reducción del parison para obtener apenas el diámetro del parison deseado. (anchura).
- 25 Como se ha descrito anteriormente, la extrusora de un solo eje de la presente invención está dotada de tres o más calentadores en el cilindro para determinar la temperatura establecida en función de la forma del tornillo.
- 30 Cuando la parte de alimentación está incluida dentro de la cobertura de cada calentador, la temperatura establecida del calentador está en el intervalo de +20 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos, preferentemente +10 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos, más preferentemente del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o menos; o 4 °C o más, preferentemente 15 °C o más, más preferentemente -70 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o más, aún más preferentemente -35 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno o más.
- 35 Para el ajuste de la temperatura de una extrusora, cuya L/D es lo suficientemente alta como para alargar la parte de alimentación, por ejemplo, en la zona C1, el calentador se puede apagar para no precalentarse, pero solo para transportar la mezcla en bruto.
- 40 Cuando la parte de compresión y la parte de alimentación están incluidas dentro de la cobertura de cada calentador, la temperatura establecida del calentador está en el intervalo de -30 °C a +20 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno.
- 45 Cuando ni la parte de alimentación ni la parte de medición, pero sí la parte de compresión están incluidas dentro de la cobertura de cada calentador, la temperatura establecida del calentador está en el intervalo de -30 °C a +20 °C del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno.
- 50 Las temperaturas del cilindro de la parte de alimentación, la parte de compresión y la parte de medición que están dispuestas consecutivamente se ajustan preferentemente de la siguiente manera: parte de alimentación \leq parte de compresión \leq parte de medición o parte de alimentación \geq parte de compresión \geq parte de medición.
- 55 Cuando las temperaturas establecidas del adaptador y el troquel cilíndrico se fijan bajas para suprimir la disminución de la viscosidad de la resina disminuyendo la temperatura de la resina, la temperatura de la parte de medición puede ajustarse hasta aproximadamente 5-10 °C inferior a la de la parte de compresión.
- 60 El método de generación de una composición de resina en la que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersa en forma de escamas mediante la fusión y la mezcla de una mezcla en bruto en la que se combinan al menos tres materiales de resina que incluyen de 40 a 90 partes en masa de la poliolefina (A), de 3 a 30 partes en masa de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y de 3 a 50 partes en masa de la poliolefina adhesiva (C) se puede obtener mediante el uso de una extrusora de un solo eje con un tornillo que tenga una forma de tornillo dentro del alcance mencionado anteriormente de la presente invención que se inserta, con una temperatura del cilindro comprendida dentro del alcance de la presente invención que se fija, y con una velocidad de cizalla del tornillo de 14/segundo o más.
- 65

En general, la acción de cizalla del tornillo es proporcional a la velocidad de cizalla, y se representa mediante la siguiente expresión.

$$\gamma = \pi \times dc \times n / (60 \times h1)$$

5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45

γ = velocidad de cizalla (s^{-1} o /segundo)
 dc = diámetro del cilindro (mm)
 n = velocidad de rotación del tornillo (rpm)
 $h1$ = profundidad del canal del tornillo (mm)

El diámetro dc del cilindro es casi igual al diámetro del tornillo D . El motivo se debe a que el espacio entre la parte superior del tornillo y la pared del cilindro es sumamente estrecho y pequeño, en general, de 0,03 a 0,09 mm. El equipo de extrusión con la forma de tornillo de la presente invención se puede usar sin ningún problema siempre que el espacio esté dentro de este intervalo general.

Dado que la velocidad de cizalla proporcional a la tensión de cizalla (acción de cizalla) es proporcional a la velocidad de rotación del tornillo según la expresión anterior, se ha encontrado que la velocidad de cizalla es preferentemente de 14/segundo o superior, más preferentemente de 20/segundo o superior para aplicar una acción de cizalla moderada a la poliamida que contiene un grupo metaxilileno basada en un material, equipo de extrusión y un ajuste de la temperatura del cilindro englobado dentro del alcance de la presente invención. Si la velocidad de cizalla es inferior a 14/segundo, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno sale fácilmente del puerto de descarga 162 de la extrusora de un solo eje 100 en partículas de tamaño de 1 a 5 mm o en estado no fundido como se ha descrito anteriormente.

La velocidad de cizalla en la presente invención se encuentra dentro de un intervalo suficientemente amplio y práctico en una extrusora de un solo eje general, de modo que se puede usar una extrusora práctica de un solo eje general sin una capacidad específica del motor.

El ancho (de vuelo) w del tornillo, en general, es de aproximadamente 1/10 del paso del tornillo. El equipo de extrusión con la forma de tornillo de la presente invención se puede usar sin ningún problema siempre que el ancho de vuelo esté dentro de este intervalo general.

Para obtener un artículo moldeado en forma de tanque (recipiente) con propiedades de barrera contra los combustibles como el artículo moldeado, el troquel cilíndrico se coloca en la salida de una extrusora de un solo eje en la que se inserta previamente el tornillo con la forma de tornillo de la presente invención. El troquel cilíndrico puede estar dotado de un controlador del parísón para controlar el espesor de la pared del artículo moldeado en forma de tanque; o un tanque acumulador que acumule una cierta cantidad de la resina fundida en la salida de la extrusora y, luego, mediante la extracción del parísón del troquel cilíndrico de una vez con el objetivo de acortar el tiempo de caída del parísón para evitar que la temperatura de la resina disminuya. Incluso si el equipo está dotado de un troquel cilíndrico y un controlador del parísón o un tanque acumulador, usando la forma del tornillo, el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla de la rotación del tornillo de la presente invención, se puede dispersar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno en la composición de resina que compone el artículo moldeado en forma de escamas. El parísón de la composición de resina fundida extruida del troquel cilíndrico se conduce al molde con una cavidad procesada en una forma deseada y se somete a la sujeción de molde, moldeo a presión con aire, enfriamiento y apertura de molde para obtenerse un artículo moldeado en forma de tanque.

Además, debido a la relación entre la cantidad de descarga de la extrusora y la forma del artículo moldeado (la capacidad del artículo moldeado), en particular, dependiendo del espesor de la pared del artículo moldeado, el moldeo de pared delgada puede acortar el ciclo de moldeo accionando de manera continua la extrusora. Por otro lado, el moldeo de pared gruesa tiende a alargar el tiempo de enfriamiento dependiendo del número de moldes. En este caso, la extrusora se puede accionar intermitentemente, por ejemplo, detenerse cada disparo. Incluso en dicha extrusión continua o extrusión intermitente, usando la forma del tornillo y el ajuste de la temperatura del cilindro de la presente invención, se puede dispersar la poliamida que contiene un grupo metaxilileno en la composición de resina que compone el artículo moldeado en forma de escamas.

Se conecta un troquel en T con la salida de una extrusora para obtener un artículo de moldeo de lámina como artículo moldeado. Se extruye la composición de resina fundida en forma de placa desde el troquel en T, y luego se enfría y se transfiere a un rodillo para formar una placa plana (lámina). De la misma manera, en el equipo de extrusión de la presente invención, se puede obtener una lámina con propiedades de barrera contra los combustibles, en la que se disperse la poliamida que contiene un grupo metaxilileno en la composición de resina en forma de escamas, siempre que el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla de la rotación del tornillo estén dentro del alcance de la presente invención. Se puede obtener un artículo de moldeo de recipiente mediante termoconformado tras el procesamiento.

Un artículo de moldeo de recipiente obtenido de acuerdo con la presente invención y un recipiente procesado a partir de un artículo de moldeo de lámina obtenido de acuerdo con la presente invención puede tener diversas formas

tales como una botella, una taza, una bandeja, un tanque y un tubo. Diversos artículos que pueden almacenarse incluyen combustibles tales como gasolina, queroseno y gasóleo; lubricantes tales como aceite de motor y aceite para frenos; diversos artículos sanitarios tales como lejía, detergente y champú; sustancias químicas tales como etanol y oxidol; diversas bebidas tales como zumo de hortalizas y bebidas lácteas, y condimentos. El recipiente obtenido de acuerdo con la presente invención se puede usar de manera eficaz como un recipiente que mejore la estabilidad de almacenamiento del artículo almacenado.

Ejemplos

La presente invención se explicará con más detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos. Los materiales de resina, diversos métodos de ensayo, extrusoras y formas de tornillo usados en los ejemplos y ejemplos comparativos son los que se describen a continuación.

(1) Poliolefina (A)

Poliolefina 1: polietileno de alta densidad disponible en Japan Polyethylene Corporation; marca: NOVATEC HD HB332R; MFR = 0,3 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,952 g/cm³.

Poliolefina 2: polietileno de alta densidad disponible en Japan Polyethylene Corporation; marca: NOVATEC HD HB420R; MFR = 0,2 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,956 g/cm³.

Poliolefina 3: polietileno de alta densidad disponible en Japan Polyethylene Corporation; marca: NOVATEC HD HB323R; MFR = 0,15 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,953 g/cm³.

Poliolefina 4: polietileno de alta densidad disponible en Japan Polyethylene Corporation; marca: NOVATEC HD HB111R; MFR = 0,05 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,945 g/cm³.

Poliolefina 5: polietileno de alta densidad disponible en Japan Polypropylene Corporation; marca: EC9; MFR = 0,5 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,9 g/cm³.

Poliolefina 6: polietileno de alta densidad disponible en Prime Polymer Co., Ltd.; marca: HI-ZEX 520B; MFR = 0,32 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,96 g/cm³.

Poliolefina 7: polietileno de alta densidad disponible en Prime Polymer Co., Ltd.; marca: HI-ZEX 537B; MFR = 0,27 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,95 g/cm³.

Poliolefina 8: polietileno de alta densidad disponible en Prime Polymer Co., Ltd.; marca: HI-ZEX 520MB; MFR = 0,25 g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,96 g/cm³.

Poliolefina 9: polietileno de alta densidad disponible en Prime Polymer Co., Ltd.; marca: HI-ZEX 8200B; MFR = 0,03g/10 minutos (carga: 2,16 kgf, temperatura: 190 °C); densidad: 0,95 g/cm³.

(2) Poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B)

Poliamida 1 que contiene un grupo metaxilileno: adipamida de polimetaxilileno disponible en MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC; marca: MX nylon S6121; viscosidad relativa = 3,5; punto de fusión = 243 °C.

Poliamida 2 que contiene un grupo metaxilileno: poliamida que contiene un grupo metaxilileno modificada con ácido isoftálico disponible en MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC; marca: MX nylon S7007; viscosidad relativa = 2,7; punto de fusión = 230 °C.

La viscosidad relativa es un valor calculado por el siguiente método.

Se pesó con precisión 1 g del material y luego se disolvió en 100 ml de ácido sulfúrico al 96 % con agitación. Después de disolverse por completo, se colocaron rápidamente 5 ml de la solución en un viscosímetro Cannon-Fenske y se dejaron en una cámara termostática a 25 °C durante 10 minutos, y luego se midió el tiempo de caída libre t. El tiempo de caída libre t₀ de solo el ácido sulfúrico al 96 % se midió en las mismas condiciones. La viscosidad relativa se calculó a partir de los tiempos de caída libre t y t₀ mediante la siguiente expresión.

$$\text{Viscosidad relativa} = t/t_0$$

(3) Poliolefina adhesiva (C)

Poliolefina adhesiva 1: polietileno modificado con anhídrido maleico disponible en Japan Polyethylene Corporation; marca: Autex L6100M y densidad 0,92 g/cm³.

Poliolefina adhesiva 2: polipropileno modificado disponible en Japan Polypropylene Corporation; marca: MODIC P604V; densidad: 0,9 g/cm³.

(4) Ensayo I de las propiedades de barrera contra los combustibles; medición de la velocidad de penetración del combustible a través del artículo moldeado en forma de lámina.

Se formó una lámina con un espesor de 2,5 mm. Luego, se sacó un disco de 70 mm de ϕ de esta lámina y se usó como muestra de ensayo.

Posteriormente, se llenó un recipiente de aluminio de ensayo con un volumen interior de 120 ml con 100 ml de pseudogasolina (comúnmente conocida como "CE10") que consistía en isooctano/tolueno/etanol = 45/45/10 % en volumen. La muestra de ensayo de disco de 70 mm de ϕ se fijó con dos pares de empaquetaduras y arandelas de Viton, y luego se montó en el recipiente de ensayo usando la tapa de tornillo con una abertura de 55 mm de ϕ .
 5 Luego, se midió el peso total del recipiente inmediatamente después de llenarlo con pseudogasolina. El recipiente se conservó en un secador de aire caliente a prueba de explosiones a 40 °C, y se examinó el cambio temporal del peso total, hasta que se equilibró la tasa de penetración del combustible al día. Tras equilibrar la tasa de penetración del combustible, se determinó la tasa de penetración ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$) de la pseudogasolina al día a partir de la reducción del peso del recipiente.

10 (5) Ensayo II de las propiedades de barrera contra los combustibles; medición de la tasa de penetración de combustible a través de un artículo moldeado en forma de tanque de 0,5 l

15 Posteriormente, se llenó un artículo moldeado en forma de tanque de 0,5 l de ensayo con 200 ml de pseudogasolina (CE10) que consistía en isooctano/tolueno/etanol = 45/45/10 % en volumen. Se selló la abertura del tapón con una película de laminación de lámina de aluminio y se cerró con la tapa. Se fijó la tapa con una cinta de aluminio para no que no se soltara. Luego, se midió el peso total del tanque inmediatamente después de llenarlo de pseudogasolina. El tanque se conservó en un secador de aire caliente a 40 °C, y se examinó el cambio temporal del peso total, hasta que se equilibró la tasa de penetración del combustible al día. Tras equilibrar la tasa de penetración del combustible,
 20 se determinó la tasa de penetración ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$) de la pseudogasolina al día a partir de la reducción del peso del tanque. Para el artículo moldeado en forma de tanque formado mediante moldeo por soplado, se midió el espesor en la sección media. La tasa de penetración de la pseudogasolina se determinó a partir de este espesor y se comparó.

25 (6) Examen del estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno

Se cortó la lámina o el tanque formado, se alisó la superficie cortada con un cortador, y luego se aplicó tintura de yodo diluida (disponible en Tsukishima yakuhin) a la superficie cortada para teñir la poliamida que contiene un grupo metaxilileno. Se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno en la
 30 composición de resina a través de la lupa de un estereomicroscopio.

(7) Ensayo de tensión

35 Se perforaron las muestras de ensayo de la lámina formada con un espesor de aproximadamente 2,5 mm usando un patrón de madera con la forma de las muestras de tipo IV (de longitud completa incluyendo la parte de agarre: 120 mm, ancho: 10 mm, longitud: 50 mm) y con una cuchilla Thomson para formar una muestra de ensayo. Se midió la resistencia (rendimiento) a la tensión de cada muestra perforada con un medidor de la tracción (STROGRAPH AP III disponible en TOYO SEIKI Co., Ltd). Las muestras de ensayo se dividieron en dos grupos: uno tiene la dirección longitudinal (MD) igual que la dirección del flujo de la lámina, y el otro tiene la dirección longitudinal (TD) vertical a la
 40 dirección del flujo de la lámina. El número de muestras de medición fue de 5/grupo. La resistencia (rendimiento) a la tensión se determinó como un valor medio. El ensayo de tensión se realizó a una velocidad de 50 mm/min.

(8) Extrusora

45 Extrusora de un solo eje de 25 mm de ϕ (PTM25 disponible en el Laboratorio de Investigación PLABOR de Plastics Technology Co., Ltd). Extrusora de un solo eje de 55 mm de ϕ (disponible en Tsuseki kogyo).

(9) Forma del tornillo

50 Los tornillos usados en los ejemplos y en los ejemplos comparativos tienen las formas de tornillo a-d descritas en la tabla 1.
 Tabla 1

Tabla 1

Forma del tornillo	Artículo	Longitudes eficaces L (mm)	Diámetro D del tornillo (mm)	Parte de alimentación			Parte de compresión			Parte de medición			L / D	Proporción de compresión
				Longitud (mm)	Número de rosca	Profundidad h2 de la ranura (mm)	Longitud (mm)	Número de rosca	Longitud (mm)	Número de rosca	Longitud (mm)	Profundidad h1 de la ranura (mm)		
a	Dimensión real	594	25	300	12	4,9	125	5	169	7	1,6	0,20	23,8	2,63
	Longitud de la zona / Longitud eficaz			0,51			0,21		0,28					
b	Dimensión real	1521	55	660	12	13,5	330	6	531	10	4,5	0,25	27,7	2,47
	Longitudes de la zona / Longitud eficaz			0,43			0,22		0,35					
c	Dimensión real	594	25	200	8	3,9	200	8	194	8	1,1	0,16	23,8	3,13
	Longitud de la zona / Longitud eficaz			0,34			0,34		0,33					
d	Dimensión real	1521	55	541	11	9	601	12	379	7,6	3	0,16	27,7	2,65
	Longitud de la zona / Longitud eficaz			0,36			0,40		0,25					

Ejemplo 1

Se mezclaron en seco 70 partes en masa de la poliolefina 1, 20 partes en masa de la poliolefina adhesiva 1 y 10 partes en masa de la poliamida 1 que contiene un grupo metaxilileno, para generar la mezcla en bruto 1.

5 Se extruyó esta mezcla en bruto como una composición de resina usando una extrusora de un solo eje de 25 mm de ϕ (PTM25 disponible en el Laboratorio de Investigación PLABOR de Plastics Technology Co., Ltd) en la que se insertó un tornillo con la forma a, y las temperaturas del cilindro de la parte de alimentación, la parte de compresión y la parte de medición, así como del cabezal, del adaptador y del troquel en T se ajustaron a 225 °C, y la velocidad de rotación fue de 110 rpm (velocidad de cizalla = 90/segundo). La lámina con un espesor de aproximadamente 2,4 mm se formó mediante enfriamiento con rodillo en T a una temperatura del rodillo de 30 °C.

10 Para la lámina obtenida, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizaron el ensayo de tensión y el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 2.

15 Como se observa en la Tabla 2, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó en la composición de resina en forma de líneas largas (escamas). Además, la permeabilidad de la pseudogasolina (CE10) al día es de $10 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}\cdot\text{atm}$, lo que muestra las excelentes propiedades de barrera contra los combustibles.

20 Ejemplos 2-7

A excepción de que los tipos y las cantidades de mezcla de los materiales de resina, así como las condiciones de moldeo tales como el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 2, estos ejemplos se realizaron de la misma manera que el Ejemplo 1 para formar láminas.

25 Para cada una de las láminas obtenidas, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizaron el ensayo de tensión y el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 2.

30 Se confirmó que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó en la composición de resina en forma de líneas (escamas) en algunas partes. Cada una de las láminas mostró una excelente permeabilidad a la gasolina. Tabla 2

Tabla 2

Condiciones de moldeo		Ejemplos							
		1	2	3	4	5	6	7	
Equipo de extrusión	Extrusora	Un solo eje de 25 mm de ϕ							
Materiales de la resina	Forma del tornillo	a	a	a	a	a	a	a	
	Poliolfina (A)	Tipo n.º	1	1	1	2	4	1	
	Poliamida (B) que contiene un grupo metaxileno	Partes en masa	70	50	70	80	70	75	70
		Tipo n.º	1		1	1	1	1	1
Temperatura del cilindro	Poliolfina adhesiva (C)	Partes en masa	10	30	10	10	10	5	
	Parte de alimentación C1	Tipo n.º	1	1	1	1	1	1	
		Partes en masa	225	20	20	10	20	20	20
Temperatura del cabezal	Parte de alimentación y compresión C2	°C	225	225	240	245	250	225	
	Parte de compresión y parte de medición C3	°C	225	225	240	246	260	225	
		H	°C	225	225	240	245	260	225
Temperatura del adaptador	AD	°C	225	225	220	245	260	225	
Temperatura del troquel en T		°C	225	225	220	245	250	225	
Velocidad de rotación del tornillo		rpm	110	110	110	110	95	110	
Velocidad de cizalla		s ⁻¹	90	90	90	90	78	90	
Muestra moldeada		Lámina	Lámina	Lámina	Lámina	Lámina	Lámina	Lámina	
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas : L Partículas: P	L	L	L	L	L	L	L	
Ensayo de las propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	g·mm/m ² ·día·atm	10	3	12	10	15	25	
Ensayo de tensión (Resistencia a la tensión)	Dirección MD	MPa	21	27	20	23	23	20	
	Dirección TD	MPa	22	29	20	25	22	21	
Espesor de la lámina		mm	24	2,5	2,4	2,4	2,5	2,4	

Ejemplo 8

Se mezclaron en seco 70 partes en masa de la poliolefina 1, 20 partes en masa de la poliolefina adhesiva 1 y 10 partes en masa de la poliamida 1 que contiene un grupo metaxilileno, para generar la mezcla en bruto 8.

Se extruyó esta mezcla en bruto como una composición de resina usando una extrusora de un solo eje de 55 mm de ϕ (disponible en Tsuseki kogyo) en la que se insertó un tornillo con la forma b, y se ajustó la temperatura del cilindro de la parte de alimentación a 210-225 °C, de la parte de compresión, a 235 °C, de la parte de medición, a 235-233 °C, del cabezal, a 233 °C, del adaptador, a 225 °C y del troquel en T, a 215 °C, y la velocidad de rotación fue de 22 rpm (velocidad de cizalla = 14/segundo). En el enfriamiento del molde de troquel cilíndrico durante el moldeo por soplado directo con enfriamiento del molde de troquel cilíndrico, se realizó una extrusión continua en ciclos de moldeo de 24 segundos, obteniéndose un artículo moldeado en forma de tanque de 0,5 l.

La temperatura del agua de enfriamiento del molde era de aproximadamente 20-30 °C. El espesor en la sección media del tanque fue de aproximadamente 2 mm.

Para el artículo moldeado en forma de tanque, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizaron el ensayo de tensión y el ensayo II de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 3.

Se confirmó que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó en la composición de resina en forma de líneas largas (escamas) en la sección media y en la parte de estrangulamiento del artículo moldeado en forma de tanque.

Además, la permeabilidad de la pseudogasolina (CE10) al día es de 18 g/m²·día, lo que muestra las buenas propiedades de barrera contra los combustibles.

Ejemplos 9-13

A excepción de que los tipos y las cantidades de mezcla de los materiales de resina, así como las condiciones de moldeo tales como el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 3, estos ejemplos se realizaron de la misma manera que el Ejemplo 8. En estos ejemplos, la extrusión intermitente se realizó en ciclos de moldeo de 90 segundos para formar artículos moldeados en forma de tanque de 0,5 l cada uno con un espesor de aproximadamente 4 mm en la sección media.

Para cada uno de los artículos moldeados en forma de tanque, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizó el ensayo II de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 3.

Se confirmó que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó en la composición de resina en forma de líneas (escamas) en algunas partes. Cada uno de los artículos moldeados en forma de tanque mostró una excelente permeabilidad a la gasolina.

Tabla 3

Condiciones de moldeo			Ejemplos					
			8	9	10	11	12	13
Equipo de extrusión	Extrusora		Un solo eje de 25 mm de ϕ					
	Forma del tornillo		b	b	b	b	b	b
Materiales de la resina	Poliolefina (A)	Tipo n.º	1	1	2	2	1	1
		partes en masa	70	70	70	80	50	75
	Poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B)	Tipo n.º	1	1	1	1	1	1
		partes en masa	10	10	10	10	30	5
	Poliolefina adhesiva (C)	Tipo n.º	1	1	1	1	1	1
		partes en masa	20	20	20	10	20	20

45

Temperatura del cilindro	Parte de alimentación C1	°C	210	210	210	210	210	210
	Parte de alimentación C2	°C	225	225	225	225	225	225
	Parte de alimentación y parte de compresión C3	°C	235	230	230	230	230	230
	Parte de compresión y parte de medición C4	°C	235	233	235	233	235	235
	Parte de medición C5	°C	233	233	235	233	235	235
Temperatura del cabezal	H	°C	233	225	225	225	230	230
Temperatura del adaptador	AD	°C	215	225	225	225	230	230
Temperatura del troquel en T		°C	215	215	215	218	215	215
Velocidad de rotación del tornillo		rpm	22	50	50	50	26	26
Velocidad de cizalla		s ⁻¹	14	32	32	32	17	17
Mezcla moldeada			Tanque	Tanque	Tanque	Tanque	Tanque	Tanque
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas : L Partículas : P		L	L	L	L	L	L
Ensayo de las propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	g/m ² •día	18	16	12	12	11	26
Espesor del artículo moldeado (sección media)		mm	2	4	4	4	4,3	4,3

Ejemplos 14-18

- 5 A excepción de que los tipos y las cantidades de mezcla de los materiales de resina, así como las condiciones de moldeo tales como el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 4, estos ejemplos se realizaron de la misma manera que el Ejemplo 1 para formar láminas.
- 10 Para cada una de las láminas obtenidas, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizó el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 4.
- 15 Para cada una de las láminas, se confirmó que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó en la composición de resina en forma de líneas largas (escamas). Además, las láminas mostraron excelentes propiedades de barrera contra los combustibles.
- Tabla 4

Tabla 4

Condiciones de moldeo		Ejemplos			
		14	15	16	17
Equipo de extrusión	Extrusora	Un solo eje de 25 mm de ϕ			
Materiales de la resina	Forma del tornillo	a	a	a	a
	Poliiolefina (A)	6 (MFR = 0,32)	7 (MFR = 0,27)	8 (MFR = 0,25)	9 (MFR = 0,03)
		partes en masa	80	80	70
		Tipo n.º	1	1	1
		Poliamida (B) que contiene un grupo metaxilileno	10	10	10
Temperatura del cilindro		Tipo n.º	1	1	1
		Poliiolefina adhesiva (C)	10	10	20
		Parte de alimentación C1	235	235	250
Temperatura del cabezal		Parte de alimentación y parte de compresión C2	245	245	260
		Parte de compresión y parte de medición C3	245	245	260
Temperatura del troquel en T	H	240	240	240	260
	AD	240	240	240	260
Velocidad de rotación del tornillo		230	230	230	250
Velocidad de cizalla		110	110	110	95
Muestra moldeada		90	90	90	78
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas : L Partículas : P	Lámina	Lámina	Lámina	Lámina
Ensayo de propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	14	14	10	17
Ensayo de tensión (Resistencia a la tensión)	Dirección MD	24	22	26	20
	Dirección TD	25	23	29	21
Espesor de la lámina		2,5	2,5	2,5	2,5

Ejemplos 19-23

A excepción de que los tipos y las cantidades de mezcla de los materiales de resina, así como las condiciones de moldeo tales como el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 5, estos ejemplos se realizaron de la misma manera que el Ejemplo 1 para formar láminas.

Para cada una de las láminas obtenidas, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizaron el ensayo de tensión y el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 5.

Para cada una de las láminas, se confirmó que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó en la composición de resina en forma de líneas largas (escamas). Además, las láminas mostraron excelentes propiedades de barrera contra los combustibles.

Tabla 5

Condiciones de moldeo			Ejemplos				
			19	20	21	22	23
Equipo de extrusión	Extrusora		Un solo eje de 25 mm de ϕ				
	Forma del tornillo		a	a	a	a	a
Materiales de la resina	Poliolefina (A)	Tipo n.º	1	2	3	1	2
		partes en masa	80	80	80	80	80
	Poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B)	Tipo n.º	2	2	2	2	2
		partes en masa	10	10	10	10	10
	Poliolefina adhesiva (C)	Tipo n.º	1	1	1	1	1
		partes en masa	10	10	10	10	10
Temperatura del cilindro	Parte de alimentación C1	°C	225	225	225	235	235
	Parte de alimentación y Parte de compresión C2	°C	225	225	225	245	245
	Parte de compresión y Parte de medición C3	°C	225	225	225	245	245
Temperatura del cabezal	H	°C	225	225	225	245	245
Temperatura del adaptador	AD	°C	225	225	225	245	245
Temperatura del troquel en T		°C	220	220	220	235	235
Velocidad de rotación del tornillo		rpm	110	110	110	110	110
Velocidad de cizalla		s ⁻¹	90	90	90	90	90
Muestra moldeada			Lámina	Lámina	Lámina	Lámina	Lámina
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas: L Partículas: P		L	L	L	L	L
Ensayo de propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	g•mm/m ² •día•atm	4	6	2	9	9
Ensayo de tensión (Resistencia a la tensión)	Dirección MD	MPa	22	22	22	21	24
	Dirección TD	MPa	22	25	23	22	25
Espesor de la lámina		mm	2.5	2,5	2,5	2,5	2,5

Ejemplo comparativo 1

A excepción del uso de un tornillo con forma c, el presente ejemplo comparativo se realizó de la misma manera que el Ejemplo 1 para formar una lámina. La velocidad de rotación del tornillo es la misma que la del Ejemplo 1, pero la velocidad de cizalla fue diferente como se muestra en la Tabla 6, debido a la forma del tornillo diferente de la del Ejemplo 1.

Para cada una de las láminas obtenidas, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizaron el ensayo de tensión y el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 6.

En el Ejemplo comparativo 1, dado que la proporción de longitud de la parte de compresión del tornillo usado para el moldeo es alta, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó excesivamente en la composición de resina que componía la lámina en forma de partículas. El resultado no mostró buenas propiedades de barrera contra los combustibles.

Ejemplos comparativos 2-3

A excepción del uso de un tornillo con la forma c y a excepción de que las cantidades de mezcla de los materiales de resina, así como las condiciones de moldeo tales como el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 6, los presentes ejemplos comparativos se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 para formar láminas.

Para cada una de las láminas obtenidas, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizó el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 6.

En el Ejemplo comparativo 2, dado que la proporción de longitud de la parte de compresión del tornillo usado para el moldeo es alta, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó excesivamente en la composición de resina que componía la lámina en forma de partículas. El resultado no mostró buenas propiedades de barrera contra los combustibles.

En el ejemplo comparativo 3, dado que las temperaturas del cilindro de la parte de alimentación y la parte de compresión fueron bajas, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno no se fundió en la lámina obtenida. Tabla 6

Tabla 6

Condiciones de moldeo			Ejemplos comparativos		
			1	2	3
Equipo de extrusión	Extrusora		Un solo eje de 25 mm de ϕ		
	Forma del tornillo		c	c	c
Materiales de la resina	Poliiolefina (A)	Tipo n.º	1	1	1
		partes en masa	70	50	70
	Poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B)	Tipo n.º	1	1	1
		partes en masa	10	30	10
	Poliiolefina adhesiva (C)	Tipo n.º	1	1	1
		partes en masa	20	20	20
Temperatura del cilindro	Parte de alimentación y Parte de compresión C1	°C	225	225	210
	Parte de compresión C2	°C	225	225	210
	Parte de medición C3	°C	225	225	210
Temperatura del cabezal	H	°C	225	225	210
Temperatura del adaptador	AD	°C	225	225	210

ES 2 647 869 T3

Temperatura del troquel en T		°C	225	220	210
Velocidad de rotación del tornillo		rpm	110	110	80
Velocidad de cizalla		s ⁻¹	131	131	95
Muestra moldeada			Lámina	Lámina	Lámina
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas: L Partículas: P		P	P	Poliamida sin fundir
Ensayo de propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	g•mm/m ² • día•atm	63	58	68
Ensayo de tensión (Resistencia a la tensión)	Dirección MD	MPa	21	25	21
	Dirección TD	MPa	22	25	23
Espesor de la lámina		mm	2,5	2,5	2,5

Ejemplo comparativo 4

5 A excepción de que las cantidades de mezcla de los materiales de resina se cambiaron como se describe en la Tabla 7, el presente ejemplo comparativo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para formar una lámina.

10 Para la lámina obtenida, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizaron el ensayo de tensión y el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 7.

15 Dado que el contenido de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno es alto en la composición de resina que compone la lámina, en la sección transversal de la lámina obtenida, la poliamida de grupo de metaxilileno se dispersa en forma de líneas, pero se disemina en grandes masas también. Estas masas se presentan como manchas blancas sobre la superficie de la lámina con aspecto defectuoso. En el ensayo de propiedades de barrera contra combustibles, la lámina mostró excelentes propiedades de barrera contra los combustibles, pero una funcionalidad inferior con un mal aspecto.

Ejemplo comparativo 5

20 A excepción de que la temperatura del cilindro y la velocidad de rotación del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 7, el presente ejemplo comparativo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 7 para formar una lámina.

25 Para la lámina obtenida, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizaron el ensayo de tensión y el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 7. Como todas las temperaturas de la parte de alimentación, la parte de compresión y la parte de medición fueron demasiado altas durante el proceso de moldeo, la poliamida que contenía un grupo metaxilileno se dispersó excesivamente en la composición de resina que componía la lámina obtenida en forma de partículas. Además, el resultado mostró malas propiedades de barrera contra los combustibles.

Ejemplo comparativo 6

35 Como se ha descrito en la Tabla 7, a excepción de que la velocidad de rotación del tornillo se redujo y a excepción de que la velocidad de cizalla del tornillo se cambió, el presente ejemplo comparativo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para formar una lámina.

40 Para la lámina obtenida, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizó el ensayo I de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 7. La poliamida que contiene un grupo metaxilileno no se fundió en la composición de resina.

No se pudo confirmar que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó en forma de líneas (escamas). Además, el resultado también mostró una mala permeabilidad a la gasolina.

Tabla 7

45

Tabla 7

Condiciones de moldeo			Ejemplos comparativos		
			4	5	6
Equipo de extrusión	Extrusora		Un solo eje de 25 mm de ϕ		
	Forma del tornillo		a	a	a
Materiales de resina	Poliolefina (A)	Tipo n.º	1	1	1
		partes en masa	45	75	70
	Poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B)	Tipo n.º	1	1	1
		partes en masa	35	5	10
	Poliolefina adhesiva (C)	Tipo n.º	1	1	1
		partes en masa	20	20	20
Temperatura del cilindro	Parte de alimentación: C1	°C	225	280	225
	Parte de alimentación y parte de compresión C2	°C	225	260	225
	Parte de medición C3	°C	225	260	225
Temperatura del cabezal	H	°C	225	225	225
Temperatura del adaptador	AD	°C	225	225	225
Temperatura del troquel en T		°C	220	225	225
Velocidad de rotación del tornillo		rpm	110	80	15
Velocidad de cizalla		s ⁻¹	131	95	12
Muestra moldeada			Lámina	Lámina	Lámina
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas: L Partículas: P		Mal aspecto	P	Poliamida sin fundir
Ensayo de propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	g•mm/m ² •día•atm	3	66	82
Ensayo de tensión (Resistencia a la tensión)	Dirección MD	MPa	26	21	-
	Dirección TD	MPa	26	23	-
Espesor de la lámina		mm	2,5	2,5	2,4

Ejemplo comparativo 7

5 A excepción del uso de un tornillo con la forma d y a excepción de que las condiciones de moldeo tales como el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de cizalla del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 8, el presente ejemplo comparativo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 8 para formar un artículo moldeado en forma de tanque de 0,5 l. La extrusión continua se realizó en ciclos de moldeo de 24 segundos. El artículo moldeado en forma de tanque tiene un espesor de aproximadamente 2 mm.

10 Para los artículos moldeados en forma de tanque obtenidos, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizó el ensayo II de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 8.

15 En el Ejemplo comparativo 7, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno se dispersó excesivamente en la composición de resina que compone el tanque en forma de partículas debido a que la proporción de longitud de la parte de compresión del tornillo usado para el moldeo es alta. El resultado no mostró buenas propiedades de barrera contra los combustibles.

Tabla 8

20

Tabla 8

Condiciones de moldeo			Ejemplos comparativos
			7
Equipo de extrusión	Extrusora		Un solo eje de 25 mm de φ
	Forma del tornillo		d
Materiales de la resina	Polioléfina (A)	Tipo n.º	1
		partes en masa	70
	Poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B)	Tipo n.º	1
		partes en masa	10
	Polioléfina adhesiva (C)	Tipo n.º	1
		partes en masa	20
Temperatura del cilindro	Parte de alimentación C1	°C	185
	Parte de alimentación C2	°C	215
	Parte de compresión C3	°C	225
	Parte de compresión y parte de medición C4	°C	225
	Parte de medición C5	°C	225
Temperatura del cabezal	H	°C	225
Temperatura del adaptador	AD	°C	225
Temperatura del troquel en T		°C	225
Velocidad de rotación del tornillo		rpm	50
Velocidad de cizalla		s ⁻¹	48
Muestra moldeada			Tanque
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas : L Partículas : P		P
Ensayo de propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	g/m ² •día	42
Espesor del artículo moldeado (sección media)		mm	2

Ejemplos comparativos 8-10

- 5 A excepción del uso de un tornillo con la forma b y a excepción de que el ajuste de la temperatura del cilindro y la velocidad de rotación del tornillo se cambiaron como se describe en la Tabla 9, los presentes ejemplos comparativos se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 11 para formar artículos moldeados en forma tanque de 0,5 l.

- 10 Para los artículos moldeados en forma de tanque obtenidos, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizó el ensayo II de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 9.

- 15 En el Ejemplo comparativo 8, dado que las temperaturas del cilindro de la parte de alimentación y la parte de medición fueron altas, la poliamida que contenía un grupo metaxilileno se dispersó excesivamente en la composición de resina que componía el tanque en forma de partículas. El resultado no mostró buenas propiedades de barrera contra los combustibles.

En el Ejemplo comparativo 9, dado que las temperaturas del cilindro de la parte de alimentación y la parte de compresión fueron bajas, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno no se fundió.

ES 2 647 869 T3

En el Ejemplo comparativo 10, dado que la temperatura del cilindro de la parte de alimentación fue alta, la poliamida que contenía un grupo metaxilileno se dispersó excesivamente en la composición de resina que componía el tanque en forma de partículas. El resultado no mostró buenas propiedades de barrera contra los combustibles.

5 Ejemplo comparativo 11

Como se ha descrito en la Tabla 9, a excepción de que la velocidad de rotación del tornillo se redujo y a excepción de que la velocidad de cizalla del tornillo se cambió, el presente ejemplo comparativo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 8 para formar un artículo moldeado en forma de tanque de 0,5 l.

10 Para el artículo moldeado en forma de tanque obtenido, se examinó el estado de dispersión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno, y se realizó el ensayo II de propiedades de barrera contra los combustibles. Estos resultados se describieron en la Tabla 9.

15 En el Ejemplo comparativo 11, dado que la velocidad de cizalla fue baja durante el proceso de moldeo, la poliamida que contiene un grupo metaxilileno no se fundió. Además, el resultado mostró malas propiedades de barrera contra los combustibles.

Tabla 9

20

Tabla 9

Condiciones de moldeo			Ejemplos comparativos			
			8	9	10	11
Equipo de extrusión	Extrusora		Un solo eje de 25 mm de ϕ			
	Forma del tornillo		b	b	b	b
Materiales de la resina	Poliolefina (A)	Tipo n.º	2	2	2	1
		partes en masa	80	80	80	70
	Poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B)	Tipo n.º	1	1	1	1
		partes en masa	10	10	10	10
	Poliolefina adhesiva (C)	Tipo n.º	1	1	1	1
		partes en masa	10	10	10	20
Temperatura del cilindro	Parte de alimentación C1	°C	260	210	280	210
	Parte de alimentación C2	°C	260	225	280	225
	Parte de alimentación y Parte de compresión C3	°C	275	205	260	235
	Parte de compresión y Parte de medición C4	°C	275	205	260	235
	Parte de medición C5	°C	275	205	260	233
Temperatura del cabezal	H	°C	235	205	235	233
Temperatura del adaptador	AD	°C	235	205	235	215
Temperatura del troquel en T		°C	235	205	235	215
Velocidad de rotación del tornillo		rpm	25	50	25	18
Velocidad de cizalla		s ⁻¹	16	32	16	12
Muestra moldeada			Tanque	Tanque	Tanque	Tanque
Examen del estado de dispersión en sección transversal de la poliamida	Líneas: L Partículas: P		P	Poliamida sin fundir	P	Poliamida sin fundir

Ensayo de propiedades de barrera contra los combustibles	Velocidad de penetración	g/m ² •día	42	47	44	48
Espesor del artículo moldeado (sección media)		mm	4	4	4	2

Lista de signos de referencia

- 5 100 extrusora de un solo eje
- 110 tolva
- 140 cilindro
- 10 142 cara circunferencial interior del cilindro
- 120 controlador de la temperatura proporcionado en la tolva
- 130 orificio de agua de enfriamiento
- 15 150 tornillo
- 150a parte de alimentación
- 20 150b parte de compresión
- 150c parte de medición
- 152 eje del tornillo
- 25 154 parte de roscado
- 170 accionamiento del tornillo
- 30 h1 = profundidad del canal de la parte de medición (mm)
- h2 = profundidad del canal de la parte de alimentación (mm)
- dc = diámetro del cilindro (mm)
- 35 C1, C2, C3 calentador (controlador de la temperatura)
- D diámetro del tornillo (incluye parte de roscado, es decir, diámetro exterior del tornillo)
- 40 d diámetro del eje del tornillo (sin incluir la parte de roscado)
- w ancho del tornillo (ancho de vuelo).

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un artículo moldeado que comprende una composición de resina, en el que se obtiene una mezcla en bruto mediante la mezcla de 40 a 90 partes en masa de una poliolefina (A), de 3 a 30 partes en masa de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) y de 3 a 50 partes en masa de una poliolefina adhesiva (C), y la composición de resina se genera mediante el uso de una extrusora de un solo eje (100) que incluye:
- un tornillo (150) que tiene un eje de tornillo (152) y una parte de roscado (154) formada en espiral sobre un lado del eje de tornillo (152), transportando la parte de roscado (154) la composición de resina desde el extremo de la base hasta el extremo superior del eje de tornillo (152) mediante el giro del eje de tornillo (152); un cilindro (140) que tiene una cara circunferencial interior (142) con una forma de la cara interior cilíndrica, estando el tornillo (150) insertado de forma giratoria en el cilindro (140); controladores de la temperatura que ajustan la temperatura de la composición de resina transportada desde el extremo de la base hasta el extremo superior mediante el giro del tornillo (150); y un accionamiento de tornillo (170) que hace girar el tornillo (150) a una velocidad de cizalla predeterminada, **caracterizado por que** la extrusora de un solo eje (100) satisface además la siguiente condición (1) y por que la mezcla en bruto se funde y se mezcla en las siguientes condiciones (2) y (3):
- (1) el eje de tornillo (152) incluye: una parte de alimentación (150a) que es una parte en la que la profundidad del canal del tornillo entre el extremo de la punta de la parte de roscado y la superficie del eje de tornillo (152) desde el extremo de la base hasta el extremo superior del eje de tornillo (152) es constante; una parte de compresión (150b) a continuación de la parte de alimentación (150a), siendo la parte de compresión (150b) una parte en la que la profundidad del canal del tornillo es gradualmente más corta; y una parte de medición (150c) a continuación de la parte de compresión (150b), siendo la parte de medición (150c) una parte en la que la profundidad del canal del tornillo es más corta y constante que la de la parte de alimentación (150a); y la proporción de la longitud de la parte de alimentación (150a) con respecto a la longitud eficaz del tornillo del eje de tornillo (152) está en el intervalo de 0,43-0,55, la proporción de la longitud de la parte de compresión (150b) con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20-0,30, la proporción de la longitud de la parte de medición (150c) con respecto a la longitud eficaz del tornillo está en el intervalo de 0,20-0,40, y la suma de las proporciones es de 1,0;
- (2) el límite superior de la temperatura del cilindro de la parte de alimentación (150a) está en el intervalo de 4 °C a una temperatura que es 20 °C superior al punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B), y las temperaturas del cilindro de la parte de compresión (150b) y de la parte de medición (150c) están en el intervalo de (i) una temperatura que es 30 °C inferior a la del punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) a (ii) una temperatura que es 20 °C superior al punto de fusión de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B); y
- (3) la velocidad de cizalla predeterminada es de 14/segundo o superior.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la extrusora de un solo eje (100), la forma del tornillo satisface las siguientes condiciones (1)-(3),
- en la condición (1), la proporción de la longitud eficaz L del tornillo con respecto al diámetro D del extremo superior de la parte de roscado (154) (proporción de L/D) está en el intervalo de 22-32;
- en la condición (2), la profundidad h2 del canal del tornillo de la parte de alimentación (150a) está en el intervalo de 0,1-0,3D;
- en la condición (3), la proporción de compresión está en el intervalo de 2,3-3,5 y la proporción de compresión es la proporción del área transversal de la parte de alimentación (150a) con respecto a la parte de medición (150c).
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) contiene una unidad de diamina que incluye el 70 % en moles o más de una unidad de diamina de metaxilileno y una unidad de ácido dicarboxílico que incluye el 50 % en moles o más de una unidad de ácido dicarboxílico α,ω -alifático.
4. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la viscosidad relativa de la poliamida que contiene un grupo metaxilileno (B) es de 2,0-4,5.
5. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el índice de fluidez (MFR) de la poliolefina (A) está en el intervalo de 0,03 g/10 minutos o más (carga: 2,16 kgf; temperatura: 190 °C) y 2 g/10 minutos o menos (carga: 2,16 kgf; temperatura: 190 °C).
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el artículo moldeado es un recipiente hueco obtenido mediante moldeo por soplado directo.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el artículo moldeado es una lámina obtenida mediante enfriamiento con rodillo de troquel en T.

Fig.1

