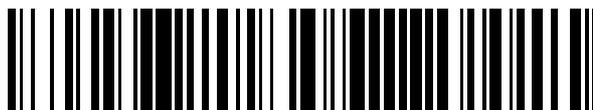


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 877**

51 Int. Cl.:

**C08L 77/02** (2006.01)  
**B32B 1/08** (2006.01)  
**B32B 27/34** (2006.01)  
**C08K 5/101** (2006.01)  
**C08K 5/435** (2006.01)  
**C08L 23/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2012 PCT/JP2012/072916**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13058027**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2012 E 12841340 (8)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2770026**

54 Título: **Composición de resina de poliamida y cuerpo moldeado hueco que contiene la misma**

30 Prioridad:

**21.10.2011 JP 2011231557**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.05.2018**

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)  
 1978-96, Oaza Kogushi  
 Ube-shi, Yamaguchi 755-8633, JP**

72 Inventor/es:

**KUBO, TSUYOSHI;  
 OKAMURA, SHIGEKAZU;  
 FUJII, HIROAKI y  
 KATAYAMA, NAOYA**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

**Observaciones :**

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

ES 2 666 877 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición de resina de poliamida y cuerpo moldeado hueco que contiene la misma

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliamida y a un cuerpo moldeado hueco que comprende la misma.

**10 Antecedentes de la técnica**

En adelante en el presente documento, las resinas de poliamida se denominan según los nombres descritos en la norma JIS K 6920-1.

15 La poliamida 12 (PA 12) es ventajosa no solo porque un artículo moldeado formado a partir de PA 12 tiene excelente flexibilidad, resistencia a la presión de rotura, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia ambiental y resistencia química, sino también porque PA 12 presenta excelente moldeabilidad y procesabilidad cuando se produce un artículo moldeado a partir de la misma. Por tanto, PA 12 se ha usado ampliamente como resinas de poliamida industriales en diversos campos incluyendo un uso como cuerpo moldeado hueco, tal como un tubo para automóviles.

**Divulgación de la invención****25 Problemas que ha de resolver la invención**

Ahora bien, en los últimos años, por los motivos mencionados a continuación, está aumentando la demanda de PA 12 y es probable que siempre sea demasiado grande.

30 (1) La demanda de PA 12 en países en vías de desarrollo incluyendo China está aumentando a nivel internacional.

(2) El butadieno no es solo un monómero de materia prima para PA 12 sino también una materia prima para productos de caucho, tales como un neumático para automóviles, y por tanto la demanda de butadieno está aumentando notablemente y es probable que sea demasiado grande.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición que tenga flexibilidad, resistencia a la presión de rotura, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia ambiental y resistencia química, que sean al menos equivalentes a las de PA 12, y que presente excelente moldeabilidad y procesabilidad cuando se produce un artículo moldeado a partir de la composición, y un cuerpo moldeado hueco usando la composición.

40 El documento WO-A-2011 122143 divulga una manguera para combustible, mientras que el documento US-B-6 670 004 divulga un tubo flexible de frenado neumático de nailon laminado.

45 El documento US 2002/0099136 A1 describe una composición de resina de poliamida que comprende de 50 a 95 partes en peso de una resina de poliamida, de 1 a 45 partes en peso de un modificador de impacto, de 0,1 a 20 partes en peso de un plastificante, de 0,01 a 5 partes en peso de un espesante, de 0,5 a 10 partes en peso de un ionómero; y una carga de refuerzo retardante de la llama o una carga.

50 El documento EP 1 038 921 A describe una composición termoplástica basada en poliamida que comprende del 50 al 99 % en peso de una poliamida, del 1 al 50 % en peso de una poliamida catalizada, del 0 al 40 % en peso de un plastificante y del 0 al 60 % en peso de un modificador flexible.

55 El documento US 2002/0012806 A1 describe un material compuesto de múltiples capas termoplástico, particularmente en forma de una manguera de múltiples capas, una tubería de múltiples capas o un recipiente de múltiples capas, que contiene al menos una capa intermedia que se compone de un compuesto de moldeo basado en copolímeros de etileno/alcohol vinílico entre capas que se componen de compuestos de moldeo basados en poliamida, uniéndose la capa intermedia mediante al menos una capa de fomento de la adhesión que se compone de un compuesto de moldeo basado en poliamida seleccionada del grupo de copoliamida 6/12, copoliamida 6/12 de bloque, poliamida 612, poliamida 610, una mezcla de poliamida 6 y poliamida 12 con compatibilizador, una mezcla de poliamida 6 y poliamida 11 con compatibilizador, con al menos una capa adyacente que se compone de un compuesto de moldeo basado en poliamida 12, poliamida 11, poliamida 1010, poliamida 1012 o poliamida 1212.

60 El documento WO 2006/066944 A1 describe un tubo de múltiples capas que comprende, en su dirección radial desde el exterior hacia dentro: una capa externa que se compone de poliamida, una capa de conexión que comprende del 1 al 50 % en peso de un modificador de impacto elegido de elastómeros y polietileno de muy baja densidad, estando dicho modificador de impacto completa o parcialmente funcionalizado, según del 99 al 50 % en peso de al menos una copoliamida 6/12 respectivamente, una capa de EVOH opcionalmente, una capa de conexión

opcionalmente, una capa interna que se compone de PA 12, PA6 o una combinación de PA 6 - poliolefina con una matriz de PA 6 y una fase de poliolefina dispersa, siendo las capas sucesivas y adhiriéndose entre sí en sus zonas de contacto respectivas.

5 El documento EP 1 378 696 A2 describe una manguera de múltiples capas para aire comprimido, que comprende una capa interna en contacto con el aire comprimido, elegida de poliamidas, combinaciones de poliamida/poliolefina con una matriz de poliamida, copolímeros que tienen bloques de poliamida y bloques de poliéter, y combinaciones de poliamidas con copolímeros que tienen bloques de poliamida y bloques de poliéter; una capa externa que se compone de poliamida elegida de PA-11, PA-12, poliamidas alifáticas que resultan de la condensación de una diamina alifática que tiene desde 6 hasta 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene desde 9 hasta 12 átomos de carbono, y copoliamidas 11/12 que tienen o bien más del 90 % de unidades de nailon-11 o bien más del 90 % de unidades de nailon-12.

15 Además, el documento describe una manguera de múltiples capas que comprende una capa interna en contacto con el aire comprimido, que se compone de poliamida elegida de PA-11, PA-12, poliamidas alifáticas que resultan de la condensación de una diamina alifática que tiene desde 6 hasta 12 átomos de carbono y de un diácido alifático que tiene desde 9 hasta 12 átomos de carbono, y copoliamidas 11/12 que tienen o bien más del 90 % de unidades de nailon-11 o bien más del 90 % de unidades de nailon-12; una capa externa que se compone de poliamida que se elige de los mismos productos que la capa interna y que pueden ser iguales o diferentes; al menos una capa intermedia colocada entre la capa interna y la capa externa elegida de combinaciones de poliamida/poliolefina con una matriz de poliamida, copolímeros que tienen bloques de poliamida y bloques de poliéter, y combinaciones de poliamidas con copolímeros que tienen bloques de poliamida y bloques de poliéter.

#### Medios para resolver los problemas

25 La presente invención se refiere a:

(1) una composición de resina de poliamida que comprende una PA 6/12 (componente A), un plastificante (componente B) y una poliolefina modificada (componente C),

30 comprendiendo el componente A unidades a derivadas de  $\epsilon$ -caprolactama o ácido  $\epsilon$ -aminocaproico y unidades b derivadas de ácido aminododecanoico o  $\omega$ -lauro lactama,

35 en la que el contenido de las unidades a en las unidades que constituyen el componente A es del 60 al 98 % en peso y el contenido de las unidades b en las unidades que constituyen el componente A es del 40 al 2 % en peso,

40 en la que el contenido del componente A en la composición de resina de poliamida es del 50 al 98 % en peso, el contenido del componente B en la composición de resina de poliamida es del 20 al 1 % en peso y el contenido del componente C en la composición de resina de poliamida es del 30 al 1 % en peso tal como se define en las reivindicaciones 1 y 2 a 4; y

(2) un cuerpo moldeado hueco tal como se define en las reivindicaciones 5 y 6 a 10 que tiene una capa 1 que comprende la composición de resina de poliamida según el punto (1) anterior.

#### 45 Efecto de la invención

En la presente invención, puede proporcionarse una composición que tiene flexibilidad, resistencia a la presión de rotura, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia ambiental y resistencia química, que son al menos equivalentes a las de PA 12, y que presenta excelente moldeabilidad y procesabilidad cuando se produce un artículo moldeado a partir de la composición, y un cuerpo moldeado hueco usando la composición.

#### Mejor modo de llevar a cabo la invención

(Descripción de términos)

55 En la presente memoria descriptiva, las resinas de poliamida se denominan según los nombres descritos en la norma JIS K 6920-1.

60 La poliamida 12 (PA 12) es un homopolímero formado a partir de ácido  $\omega$ -aminododecanoico o lauro lactama.

La composición de resina de poliamida de la presente invención comprende una PA 6/12 (componente A), un plastificante (componente B) y una poliolefina modificada (componente C).

(Componente A)

65 El componente A es un copolímero de  $\epsilon$ -caprolactama o ácido  $\epsilon$ -aminocaproico y ácido aminododecanoico o  $\omega$ -

lauro lactama, y comprende unidades a derivadas de  $\epsilon$ -caprolactama o ácido  $\epsilon$ -aminocaproico y unidades b derivadas de ácido aminododecanoico o  $\omega$ -lauro lactama.

Desde el punto de vista de lograr flexibilidad, resistencia a la presión de rotura, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia ambiental y resistencia química excelentes, el contenido de unidades a en componente A es del 60 al 98 % en peso, preferiblemente del 65 al 95 % en peso, más preferiblemente del 70 al 90 % en peso, todavía más preferiblemente del 75 al 85 % en peso, y el contenido de unidades b en componente A es del 40 al 2 % en peso, preferiblemente del 35 al 5 % en peso, más preferiblemente del 30 al 10 % en peso, todavía más preferiblemente del 25 al 15 % en peso.

Desde el punto de vista de una fácil disponibilidad del monómero de materia prima, las unidades a derivan preferiblemente de  $\epsilon$ -caprolactama. Desde el punto de vista de facilitar la producción del componente A, las unidades b derivan preferiblemente de ácido aminododecanoico.

Desde el punto de vista de lograr moldeabilidad y procesabilidad excelentes cuando se produce un artículo moldeado a partir de la composición de resina y lograr excelentes propiedades prácticas incluyendo flexibilidad y resistencia al impacto a baja temperatura, el componente A tiene preferiblemente una viscosidad relativa de 2,0 a 5,5, más preferiblemente de 2,5 a 5,0, todavía más preferiblemente de 3,0 a 4,5, tal como se mide según la norma JIS K 6920 en condiciones a una concentración de poliamida del 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a una temperatura de 25 °C.

En la producción del componente A, puede usarse un método de polimerización conocido, tal como polimerización en estado fundido, polimerización en disolución, polimerización interfacial, polimerización en fase sólida, o una combinación de las mismas.

Generalmente, se usa preferiblemente polimerización en estado fundido llevada a cabo a una temperatura mayor que el punto de fusión del componente A obtenido.

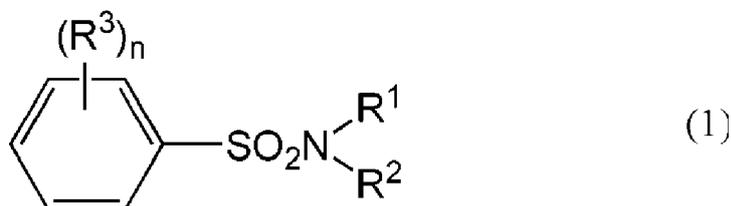
Además, en la producción del componente A, puede usarse un aparato de polimerización conocido, y el componente A puede producirse, por ejemplo, de manera discontinua o de manera continua, si es necesario, combinando apropiadamente las operaciones a presión atmosférica, a presión reducida o a presión aumentada.

(Componente B)

Desde el punto de vista de obtener de manera más estable y segura un cuerpo moldeado hueco que tiene flexibilidad, es decir, obtener un efecto de plastificación, el plastificante, que es el componente B usado en la composición de resina de poliamida de la presente invención, es preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un derivado de arilsulfonamida y un éster de ácido hidroxibenzoico o un derivado del mismo.

Como ejemplo preferido del derivado de arilsulfonamida, puede mencionarse un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1):

[Fórmula química 1]



en la que al menos uno de  $R^1$  y  $R^2$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y el otro representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,  $R^3$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y n es un número entero de 0 a 5, y, cuando n es 2 o más, los  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes.

Desde el punto de vista de obtener un excelente efecto de plastificación, se prefiere un derivado de arilsulfonamida de la fórmula general (1) en el que  $R^1$  es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,  $R^2$  es un átomo de hidrógeno,  $R^3$  es un grupo metilo, y n es 0 ó 1.

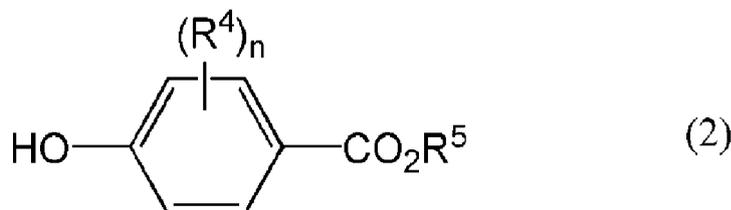
Los ejemplos de tales derivados de arilsulfonamida incluyen alquibencenosulfonamidas y alquiltoluenosulfonamidas.

Los ejemplos de alquibencenosulfonamidas incluyen propilbencenosulfonamida, butilbencenosulfonamida y 2-

etilhexilbencenosulfonamida. Los ejemplos de alquiltoluenosulfonamidas incluyen butil-o- o p-toluenosulfonamida y 2-etilhexil-o- o p-toluenosulfonamida.

5 Como ejemplo preferido del éster de ácido hidroxibenzoico o derivado del mismo, puede mencionarse un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):

[Fórmula química 2]



10 en la que  $R^4$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y  $R^5$  representa un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, y puede contener al menos un grupo seleccionado de un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno.

15 En la fórmula general (2), desde el punto de vista de obtener un excelente efecto de plastificación,  $R^4$  representa preferiblemente un grupo metilo, y  $R^5$  representa preferiblemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono.

20 El grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono puede ser o bien lineal o bien ramificado.

Los ejemplos de los grupos alquilo incluyen diversos grupos butilo, diversos grupos pentilo, diversos grupos hexilo, un grupo 2-etilhexilo, diversos grupos octilo, diversos grupos decilo, diversos grupos dodecilo, diversos grupos tetradecilo, un grupo 2-etildecilo, diversos grupos cetilo, diversos grupos octadecilo y un grupo ciclohexilmetilo.

25 Los ejemplos de ésteres de ácido hidroxibenzoico incluyen p-hidroxibenzoato de 2-etilhexilo, p-hidroxibenzoato de 2-etildecilo y p-hidroxibenzoato de 2-hexildecilo.

30 El grupo alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono como  $R^5$  puede contener al menos un grupo seleccionado de un grupo éter, un grupo oxietileno y un grupo oxipropileno. El grupo alquilo puede ser, por ejemplo, un grupo  $-(OCH_2CH_2)_2-O$ -(2-etilhexilo).

(Componente C)

35 El componente C, que es la poliolefina modificada usada en la composición de resina de poliamida de la presente invención, es un polímero de tipo caucho destinado a obtener de manera segura el cuerpo moldeado hueco de la presente invención que tiene resistencia al impacto a baja temperatura más estable, y tiene preferiblemente un módulo en tensión de 1 a 500 MPa, más preferiblemente de 1 a 300 MPa, todavía más preferiblemente de 1 a 100 MPa, tal como se mide según la norma ASTM D 882.

40 El componente C es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

un copolímero de (etileno y/o propileno)- $\alpha$ -olefina,

45 un copolímero de (etileno y/o propileno)-(ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado),

un polímero ionomérico y

un copolímero de bloque de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado.

50 El copolímero de (etileno y/o propileno)- $\alpha$ -olefina es un polímero obtenido copolimerizando etileno y/o propileno con una  $\alpha$ -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, y los ejemplos de  $\alpha$ -olefinas que tienen 3 o más átomos de carbono incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 55 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 9-metil-1-deceno, 11-metil-1-dodeceno, 12-etil-1-tetradeceno, y combinaciones de los mismos.

Además, puede copolimerizarse con el polímero un polieno de un dieno no conjugado, tal como 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-

metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno, 4,8-dimetil-1,4,8-decatriene (DMDT), dicitropentadieno, ciclohexadieno, dicitrooctadieno, metilnonorborneno, 5-vinilnorborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-metilen-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 6-clorometil-5-isopropenil-2-norborneno, 2,3-diisopropiliden-5-norborneno, 2-etiliden-3-isopropiliden-5-norborneno o 2-propenil-2,2-norbornadieno.

5 El copolímero de (etileno y/o propileno)-(ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado) es un polímero obtenido copolimerizando etileno y/o propileno con un monómero de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o de éster de ácido carboxílico insaturado. Los ejemplos de monómeros de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico, y los ejemplos de monómeros de éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado incluyen ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres propílicos, ésteres butílicos, ésteres pentílicos, ésteres hexílicos, ésteres heptílicos, ésteres octílicos, ésteres nonílicos o ésteres decílicos del ácido carboxílico insaturado, y mezclas de los mismos.

10 El polímero ionomérico es un copolímero de una olefina y un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, en el que al menos parte del grupo carboxilo está ionizada debido a neutralización por un ion de metal.

15 Como olefina, se usa preferiblemente etileno, y, como ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, se usa preferiblemente ácido acrílico o ácido metacrílico, pero no se limitan a los mencionados anteriormente, y puede copolimerizarse con el polímero un monómero de éster de ácido carboxílico insaturado.

20 Los ejemplos de iones de metal incluyen metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como Li, Na, K, Mg, Ca, Sr y Ba; y Al, Sn, Sb, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y Cd.

25 Con respecto a cada uno del copolímero de (etileno y/o propileno)- $\alpha$ -olefina, copolímero de (etileno y/o propileno)-(ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado), polímero ionomérico y copolímero de bloque de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado, se usa un polímero modificado con un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo. Al modificar un polímero con un componente de este tipo, el polímero contiene en la molécula del mismo un grupo funcional que tiene afinidad por la resina de poliamida.

30 Los ejemplos de grupos funcionales que tienen afinidad por la resina de poliamida incluyen un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo éster de ácido carboxílico, una sal de metal de ácido carboxílico, un grupo imida de ácido carboxílico, un grupo amida de ácido carboxílico y un grupo epoxi. Los ejemplos de compuestos que contienen el grupo funcional anterior incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido glutacónico, ácido cis-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico, y sales de metal de estos ácidos carboxílicos, maleato de monometilo, itaconato de monometilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de aminoetilo, maleato de dimetilo, itaconato de dimetilo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido endobiciclo-[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico, maleimida, N-etilmaleimida, N-butilmaleimida, N-fenilmaleimida, acrilamida, metacrilamida, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, etacrilato de glicidilo, itaconato de glicidilo y citraconato de glicidilo. Estos pueden usarse individualmente o en combinación.

35 De estos, desde el punto de vista de lograr una excelente resistencia al impacto a baja temperatura, y reducir el coste, y una fácil disponibilidad, el componente C es preferiblemente un copolímero de etileno/propileno modificado con ácido maleico y/o un copolímero de etileno/buteno modificado con ácido maleico.

40 (Otros componentes)

45 En la composición de resina de poliamida de la presente invención, si es necesario, puede añadirse además una resina distinta de los componentes A y C en tal cantidad que no se sacrifiquen los efectos de la presente invención. Como ejemplos de tales resinas, pueden mencionarse resinas de poliamida, tales como PA 11, PA 12, PA 66, PA 610, PA 612, PA 1212 y PA 6/66. Como resina distinta de las resinas de poliamida, por ejemplo, puede añadirse a la composición polipropileno, una resina de ABS, poli(óxido de fenileno), policarbonato, poli(tereftalato de etileno) o poli(tereftalato de butileno).

50 En la composición de resina de poliamida de la presente invención, si es necesario, puede añadirse además un aditivo distinto del componente B en tal cantidad que no se sacrifiquen los efectos de la presente invención. Por ejemplo, puede añadirse a la composición un pigmento, un tinte, un agente colorante, un estabilizador frente al calor, un antioxidante, un agente de protección frente a la intemperie, un absorbente de luz ultravioleta, un estabilizador frente a la luz, un lubricante, un agente de nucleación de cristales, un promotor de la cristalización, un agente de desmoldeo, un agente antiestático, un estabilizador, tal como un compuesto de cobre, un agente antiestático, un retardante de la llama, fibras de vidrio, un agente de lubricación, una carga, fibras de refuerzo, partículas de refuerzo o un agente de espumación.

55 Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad durante el moldeo y obtener un cuerpo moldeado hueco que tiene

un excelente aspecto, se prefiere que la composición de resina de poliamida de la presente invención contenga un estabilizador, tal como un compuesto de cobre y/o un agente de nucleación de cristales.

Los ejemplos de estabilizadores, tales como compuestos de cobre, incluyen cloruro de cobre(I), cloruro de cobre(II), bromuro de cobre(I), bromuro de cobre(II), yoduro de cobre(I), yoduro de cobre(II), sulfato de cobre(II), nitrato de cobre(II), fosfato de cobre(II), pirofosfato de cobre(II), acetato de cobre(I), acetato de cobre(II), salicilato de cobre(II), estearato de cobre(II), benzoato de cobre(II), y los haluros de cobre inorgánicos mencionados anteriormente, y se prefiere yoduro de cobre(I). El contenido de un estabilizador, tal como un compuesto de cobre, en la composición de resina de poliamida de la presente invención es del 0,2 al 3 % en peso, preferiblemente del 0,2 al 1 % en peso, más preferiblemente del 0,2 al 0,5 % en peso.

Como ejemplos de agentes de nucleación de cristales, pueden mencionarse compuestos de dibencilidensorbitol. Los ejemplos de compuestos de dibencilidensorbitol incluyen 1·3,2·4-dibencilidensorbitol, 1·3,2·4-di(4-metilbenciliden)sorbitol, 1·3,2·4-di(4-etilbenciliden)sorbitol, 1·3,2·4-di(dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3-(4-metilbenciliden)-2,4-bencilidensorbitol, 1·3-(dimetilbenciliden)-2·4-bencilidensorbitol y 1·3-(4-clorobenciliden)-2·4-(4-metilbenciliden)sorbitol. De estos, se prefieren 1·3,2·4-dibencilidensorbitol, 1·3,2·4-di(4-metilbenciliden)sorbitol, 1·3-(dimetilbenciliden)-2·4-bencilidensorbitol, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio y bis(2,4,8,10-tetra-t-butilhidroxi-12H-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocin-6-óxido)hidróxido de aluminio, y se prefieren más 1·3,2·4-dibencilidensorbitol, 1·3,2·4-di(4-metilbenciliden)sorbitol y 1·3-(dimetilbenciliden)-2·4-bencilidensorbitol. Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad durante el moldeo y reducir el coste, el contenido de un agente de nucleación de cristales usado en la presente invención, tal como un compuesto de dibencilidensorbitol, en la composición de resina de poliamida de la presente invención es del 0,05 al 2 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 1 % en peso, más preferiblemente del 0,2 al 0,5 % en peso.

(Composición de resina de poliamida de la presente invención)

Desde el punto de vista de lograr toda la flexibilidad, resistencia a la presión de rotura, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia ambiental y resistencia química (en adelante en el presente documento, se denominan con frecuencia "rendimiento práctico") y lograr de manera más estable y segura moldeabilidad y procesabilidad excelentes (en adelante en el presente documento, denominadas colectivamente "moldeabilidad") cuando se produce un artículo moldeado a partir de la composición de resina, el contenido del componente A en la composición de resina de poliamida de la presente invención es del 50 al 98 % en peso, preferiblemente del 60 al 95 % en peso, más preferiblemente del 70 al 92 % en peso, el contenido del componente B en la composición de resina de poliamida es del 20 al 1 % en peso, preferiblemente del 15 al 2 % en peso, más preferiblemente del 10 al 3 % en peso y el contenido del componente C en la composición de resina de poliamida es del 30 al 1 % en peso, preferiblemente del 25 al 3 % en peso, más preferiblemente del 20 al 5 % en peso.

La cantidad total de los componentes A, B y C contenidos en la composición de resina de la presente invención es preferiblemente del 70 al 100 % en peso, más preferiblemente del 80 al 100 % en peso, todavía más preferiblemente del 90 al 100 % en peso.

El componente A es un material principal de la composición de resina de poliamida de la presente invención, que es un componente de poliamida como sustituto para PA 12, y constituye la base de rendimiento práctico y procesabilidad.

El componente B se usa para lograr la flexibilidad de un cuerpo moldeado hueco obtenido sometiendo la composición de resina de poliamida de la presente invención a moldeo por soplado, que es equivalente a la flexibilidad obtenida en el caso en que se usa PA 12. Teniendo en cuenta la resistencia a la presión de rotura, resistencia al impacto a baja temperatura y supresión de la exudación del componente B, se prefiere el intervalo mencionado anteriormente de contenido del componente B.

El componente C se usa para lograr la resistencia al impacto a baja temperatura de un cuerpo moldeado hueco obtenido sometiendo la composición de resina de poliamida de la presente invención a moldeo por soplado, que es equivalente a la resistencia al impacto a baja temperatura obtenida en el caso en que se usa PA 12. Teniendo en cuenta la resistencia a la presión de rotura y la resistencia química, se prefiere el intervalo mencionado anteriormente de contenido del componente C.

Con respecto al método para producir la composición de resina de poliamida de la presente invención, no hay ninguna limitación particular, y la composición puede producirse mediante amasado en estado fundido de los componentes A, B y C usando una extrusora de un solo husillo, de doble husillo o de múltiples husillos y además puede usarse otra amasadora. Además, el aditivo y otro polímero mencionados anteriormente pueden añadirse cuando se amasan en estado fundido los componentes A, B y C.

La composición de resina de poliamida de la presente invención puede usarse en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, diversos artículos moldeados en los que se han usado convencionalmente una composición de resina de poliamida, elementos de automóviles en forma de, por ejemplo, una lámina, una película,

una tubería, un tubo, una manguera, monofilamentos, fibras, o un recipiente, ordenador y máquinas relacionadas, elementos de máquinas ópticas, dispositivos eléctricos y electrónicos, máquinas de información y comunicación, máquinas de precisión, productos de construcción e ingeniería civil, productos médicos y productos domésticos. La composición se refuerza y, así, se usa ventajosamente especialmente en aplicaciones, tales como automóviles y dispositivos eléctricos y electrónicos.

Con respecto a la composición de resina de poliamida de la presente invención, puede usarse cualquier método de conformación conocido que pueda aplicarse a una composición de resina de poliamida, tal como conformación por inyección, extrusión, soplado, prensado, laminación, expansión, vacío o presión, o estirado, y la composición de resina de poliamida puede procesarse mediante el método de conformación anterior para dar, por ejemplo, una película, una lámina, un artículo moldeado o una fibra.

La composición de resina de poliamida de la presente invención puede usarse como resina sustituta para PA 12 preferiblemente en el campo técnico en que se usa PA 12, más preferiblemente en el campo en el que se aplica el cuerpo moldeado hueco mencionado a continuación usando PA 12, todavía más preferiblemente en el campo en el que se aplica el cuerpo moldeado hueco mencionado a continuación usando PA 12 para automóviles.

(Cuerpo moldeado hueco de la presente invención)

El cuerpo moldeado hueco de la presente invención tiene una capa 1 formada sometiendo la composición de resina de poliamida de la presente invención a moldeo.

En el caso en el que se incorpora una resina distinta de la resina contenida en la composición de resina de poliamida de la presente invención y/o un aditivo en la composición de resina de poliamida de la presente invención que está sometido a moldeo por soplado para formar la capa 1, cuando la composición de resina obtenida después de la incorporación de la resina y/o aditivo corresponde a la composición de resina de poliamida definida en la presente invención, la composición de resina obtenida después de la incorporación se considera la composición de resina de poliamida.

El cuerpo moldeado hueco de la presente invención puede usarse en piezas o productos formados mediante moldeo por soplado, por ejemplo, depósitos de combustible, tales como un depósito de gasolina, un depósito de petróleo, y otros depósitos, diversos tipos de botellas, tales como una botella para productos agroquímicos y una botella para agua potable, y diversas aplicaciones, tales como piezas de admisión y escape para diversas máquinas y automóviles, por ejemplo, un conducto de aire y un colector de admisión, y placa externa y elementos estructurales exteriores para automóviles, por ejemplo, un alerón, un guardabarros y un parachoques. Los ejemplos de piezas moldeadas por soplado incluyen una tubería de suministro de combustible, un cuerpo de estrangulador, un resonador, una caja de filtro de aire, un protector de suspensión, un colector de admisión de aire, un filtro de aire, un resonador, un distribuidor de combustible, una junta de manguera, un tubo hidráulico, un tubo neumático, un tubo de combustible, una manguera hidráulica, una manguera neumática y una manguera para combustible.

El cuerpo moldeado hueco de la presente invención que comprende incluso sola la capa 1 tiene un rendimiento práctico equivalente al del cuerpo moldeado hueco de una sola capa que usa PA 12.

Desde el punto de vista de lograr estabilidad durante el moldeo y resistencia ambiental excelentes, se prefiere que el cuerpo moldeado hueco de la presente invención tenga además una capa 2 formada sometiendo una composición de resina que comprende una resina de poliamida a moldeo, en la que se apilan la capa 1 y la capa 2 de modo que las capas están en contacto entre sí. En este caso, desde el punto de vista de lograr estabilidad durante el moldeo, resistencia ambiental y aspecto excelentes, se prefiere más que la capa 1 sea la capa más interna del cuerpo moldeado hueco.

Mientras tanto, desde el punto de vista de lograr estabilidad durante el moldeo y resistencia ambiental excelentes, se prefiere que el cuerpo moldeado hueco de la presente invención tenga además las capas 3 y 4 formadas cada una sometiendo una composición de resina que comprende una resina de poliamida a moldeo, en las que las capas 1, 3 y 4 se apilan de modo que las capas están en contacto entre sí, en las que la capa 1 no es ninguna de la capa más externa y la capa más interna del cuerpo moldeado hueco.

Cuando se apilan las capas 1, 3 y 4 de modo que las capas están en contacto entre sí, la combinación de las capas 1, 3 y 4 puede ser opcional siempre que todas las capas estén en contacto entre sí. Los ejemplos de las combinaciones incluyen capa 1/capa 3/capa 4, capa 1/capa 4/capa 3, y capa 3/capa 1/capa 4. En cada una de la combinación de capa 1/capa 3/capa 4 y la combinación de capa 1/capa 4/capa 3, se prefiere que la capa 1 no sea ninguna de la capa más externa y la capa más interna del cuerpo moldeado hueco. Cuando la capa 1 se sitúa en el lado de capa interna, se prefiere que se apile una capa en contacto con la capa 1 de modo que la capa 1 no se convierta en la capa más interna.

Además, desde el punto de vista de lograr estabilidad durante el moldeo y resistencia al impacto a baja temperatura excelentes, se prefiere que las capas 3 y 4 mencionadas anteriormente comprendan poliamida 11 y/o poliamida 12.

Desde el punto de vista de reducir el contenido de PA 12, el grosor total de la capa 1 en el cuerpo moldeado hueco es preferiblemente del 15 al 100 % del grosor total de todas las capas apiladas en el cuerpo moldeado hueco, más preferiblemente del 50 al 100 % del grosor total de todas las capas apiladas en el cuerpo moldeado hueco, todavía más preferiblemente del 70 al 100 % del grosor total de todas las capas apiladas en el cuerpo moldeado hueco.

Cuando las capas comprenden individualmente las composiciones de resina de poliamida de la presente invención que tienen diferentes formulaciones, todas estas capas son capas 1 que tienen diferentes formulaciones. Por tanto, el grosor total de estas capas corresponde al grosor de la capa 1.

El cuerpo moldeado hueco de la presente invención se obtiene sometiendo la composición de resina de poliamida de la presente invención a moldeo para dar una forma de película, lámina, tubo, manguera, u otra forma usando, por ejemplo, una máquina de extrusión, una máquina de moldeo por soplado, una máquina de moldeo por compresión, o una máquina de moldeo por inyección, y cuando el artículo resultante está en forma de película o lámina a moldeo posterior. Como método para apilar capas, se emplea un método de moldeo en estado fundido opcional, tal como un método de coextrusión (por ejemplo, extrusión con hilera en T, extrusión de película soplada, moldeo por soplado, extrusión de perfiles o recubrimiento por extrusión) o un método de moldeo por inyección-laminación.

Como ejemplos de métodos para producir un tubo de múltiples capas o una manguera laminada, puede mencionarse un método en el que se introducen en un dado resinas fundidas extruidas mediante extrusoras, cuyo número corresponde al número de capas que constituyen un tubo o una manguera o al número de materiales para las mismas, y se unen las capas resultantes entre sí en el interior del dado o inmediatamente fuera del dado, y entonces se produce un tubo de múltiples capas o una manguera laminada de la misma manera que en el moldeo general para tubo o manguera, y un método en el que se moldea en primer lugar un tubo de una sola capa o una manguera de una sola capa y luego se recubre otra capa en la superficie externa del tubo o la manguera resultantes.

El tubo o la manguera pueden o bien estar en forma rectilínea o bien procesarse para dar una forma similar a un fuelle.

Puede formarse una capa protectora en la superficie externa de una manguera laminada o un tubo de múltiples capas rectilíneo, y los ejemplos de materiales para formar la capa protectora incluyen cauchos, tales como un caucho de cloropreno, un copolímero ternario de etileno-propileno-dieno, un caucho de epiclorohidrina, polietileno clorado, un caucho acrílico, polietileno clorosulfonado y un caucho de silicona.

### Ejemplos

En adelante en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse como limitantes del alcance de la presente invención.

(Materias primas 1)

[Componente A]

PA 6/12 en la que la razón en peso de unidades a derivadas de  $\epsilon$ -caprolactama con respecto a unidades b derivadas de ácido aminododecanoico (a/b) es a/b = de 78:22 a 82:18 (7034B, fabricada por Ube Industries, Ltd.; viscosidad relativa: 3,87)

[Componente B] Plastificante {BBSA (butilbencenosulfonamida), fabricado por Proviron}

[Componente C] Poliolefina modificada {TAFMER MH7010 (copolímero de etileno/buteno modificado con ácido maleico), fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.}

[Resina de poliamida adicional 1] PA 6 (1024JI, fabricada por Ube Industries, Ltd.)

[Resina de poliamida adicional 2] PA 12 (3030JI9L, fabricada por Ube Industries, Ltd.)

[Resina de poliamida adicional 3] PA 6/66 (5033JI2, fabricada por Ube Industries, Ltd.)

[Agente de unión] Polipropileno modificado (ADMER QB520E, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)

En adelante en el presente documento, las resinas de poliamida adicionales 1, 2 y 3 se denominan con frecuencia simplemente resinas de poliamida 1, 2 y 3, respectivamente.

(Método de producción 1 para la composición de resina)

(1) Ejemplo 1

Se mezcló de manera preliminar el componente C en el componente A, y, mientras se alimentaba la mezcla resultante a una amasadora en estado fundido de doble husillo (fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.; modelo: TEX44), se cargó el componente B a través de una parte del cilindro de la amasadora en estado fundido de doble husillo por medio de una bomba de suministro constante, y se realizó el amasado en estado fundido a una temperatura de cilindro de 200 a 270 °C. Se extruyó la resina fundida para dar una forma de filamento, y entonces se introdujo el filamento resultante en un baño de agua, y se enfrió y se cortó, seguido por secado a vacío, para obtener gránulos de la composición de resina de poliamida de la presente invención que comprende el componente A: el 85 % en peso, el componente B: el 5 % en peso y el componente C: el 10 % en peso.

(Condiciones de producción 1 para el cuerpo moldeado hueco)

(2) Ejemplo 2

Usando una máquina de extrusión de una sola capa Plabor (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), se fundió la composición de resina de poliamida del ejemplo 1 a una temperatura de extrusión de 240 °C, y se introdujo la resina fundida extruida en una hilera de una sola capa a 240 °C usando un adaptador para formar un tubo de una sola capa que es un cuerpo moldeado hueco.

Posteriormente, se enfrió el tubo resultante mediante una hilera de dimensionamiento para controlar el tamaño, seguido por su extracción, para obtener un tubo de una sola capa que tiene un grosor de capa de 1,5 mm, un diámetro interno de 9 mm y un diámetro externo de 12 mm.

(3) Ejemplo 3

Se produjo un tubo de cuatro capas que es el cuerpo moldeado hueco de la presente invención, en el que se apilan la capa 1 que comprende la composición de resina de poliamida del ejemplo 1, la capa 2-1 que comprende la resina de poliamida 1 (PA 6), la capa 5 que comprende un agente de unión, y la capa 2-2 que comprende la resina de poliamida 2 (PA 12) en el orden de capa 1/capa 2-1/capa 5/capa 2-2 en el que la capa 1 es la más interna, en las siguientes condiciones.

Usando una máquina de coextrusión de cuatro capas Plabor (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), se fundieron individualmente la composición de resina de poliamida del ejemplo 1, la resina de poliamida 1, el agente de unión y la resina de poliamida 2 a las temperaturas de extrusión respectivas de 240 °C para la capa 1, 250 °C para la capa 2-1, 220 °C para la capa 5 y 240 °C para la capa 2-2, y se introdujeron las resinas fundidas extruidas usando un adaptador y se mezclaron entre sí en una hilera de múltiples capas a 260 °C para formar un tubo de cuatro capas.

Posteriormente, se enfrió el tubo resultante mediante una hilera de dimensionamiento para controlar el tamaño, seguido por su extracción, para obtener un tubo de cuatro capas que tiene un grosor de capa: capa 1/capa 2-1/capa 5/capa 2-2 = 0,15/0,75/0,15/0,45 mm (en el que la capa 1 es la más interna), un diámetro interno de 9 mm y un diámetro externo de 12 mm.

Con respecto al tubo de cuatro capas obtenido, se muestran los resultados de la medición de propiedades físicas en la tabla 1.

(4) Ejemplo comparativo 1

Se produjo un tubo de cuatro capas sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 3 excepto en que, en lugar de la composición de resina de poliamida de la presente invención, se usó la resina de poliamida 3 (PA 6/66).

(5) Ejemplo comparativo 2

Se produjo un tubo de cuatro capas sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 3 excepto en que, en lugar de la composición de resina de poliamida de la presente invención, se usó el componente A usado en el ejemplo 1.

(6) Ejemplo comparativo 3

Se produjo un tubo de cuatro capas sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 3 excepto en que, en lugar de la composición de resina de poliamida de la presente invención, se usó el agente de unión (ADMER QB520E) usado en el ejemplo 1, y en que se cambió la temperatura de extrusión a 220 °C.

(7) Ejemplo comparativo 4

Se produjo un tubo de tres capas que es un cuerpo moldeado hueco, en el que se apilan la capa 2-1 que comprende la resina de poliamida 1 (PA 6), la capa 5 que comprende un agente de unión, y la capa 2-2 que comprende la resina de poliamida 2 (PA 12) en el orden de capa 2-1/capa 5/capa 2-2 en el que la capa 2-1 es la más interna, en las siguientes condiciones.

Usando una máquina de coextrusión de tres capas Plabor (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), se fundieron individualmente la resina de poliamida 1, el agente de unión y la resina de poliamida 2 a las temperaturas respectivas de 250 °C para la capa 2-1, 220 °C para la capa 5 y 240 °C para la capa 2-2, y se introdujeron las resinas fundidas extruidas usando un adaptador y se mezclaron entre sí en una hilera de múltiples capas a 260 °C para formar un tubo de tres capas.

Posteriormente, se enfrió el tubo resultante mediante una hilera de dimensionamiento para controlar el tamaño, seguido por su extracción, para obtener un tubo de tres capas que tiene un grosor de capa: capa 2-1/capa 5/capa 2-2 = 0,90/0,15/0,45 mm (en el que la capa 2-1 es la más interna), un diámetro interno de 9 mm y un diámetro externo de 12 mm.

(8) Ejemplo comparativo 5

Usando una máquina de extrusión de una sola capa Plabor (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), se fundió la resina de poliamida 2 (PA 12) a una temperatura de extrusión de 240 °C, y se introdujo la resina fundida extruida en una hilera de una sola capa a 240 °C usando un adaptador para formar un tubo de una sola capa que es un cuerpo moldeado hueco.

Posteriormente, se enfrió el tubo resultante mediante una hilera de dimensionamiento para controlar el tamaño, seguido por su extracción, para obtener un tubo de una sola capa que tiene un grosor de capa de 1,5 mm, un diámetro interno de 9 mm y un diámetro externo de 12 mm.

(Condiciones de evaluación 1 para las propiedades físicas)

(1) Alargamiento por tracción

Se realizó la evaluación según el método descrito en la norma SAE J-2260 A.4.1.

(2) Flexibilidad

Se realizó la evaluación según sustancialmente el mismo método descrito en la norma SAE J-844 9.8 excepto en que no se realizó el pretratamiento a 110 °C durante 24 horas.

(3) Presión de rotura

Se realizó la evaluación según el método descrito en la norma SAE J-2260 7,1 en condiciones a 23 °C y condiciones a 125 °C.

(4) Resistencia al impacto a baja temperatura

Se realizó la evaluación según sustancialmente el mismo método descrito en la norma DIN 73378 6.4.6 excepto en que se cambió la temperatura a -60 °C.

(5) Estabilidad dimensional

Cuando el diámetro externo medido de un tubo estaba dentro del intervalo de  $12 \pm 0,15$  mm, se consideró que el tubo era estable.

Por otro lado, cuando el diámetro externo medido de un tubo estaba fuera del intervalo de  $12 \pm 0,15$  mm, se consideró que el tubo era inestable.

(6) Resistencia al cloruro de zinc

Con respecto a cada una de la composición de resina que forma la capa 1 de los cuerpos moldeados huecos de los ejemplos 2 y 3 y la resina que forma una capa correspondiente a la capa 1 de los cuerpos moldeados huecos producidos en los ejemplos comparativos 1 a 5, se preparó una probeta de ensayo tipo A de la norma ISO 527-1 por medio de una máquina de moldeo por inyección. En condiciones para la inyección, las temperaturas de resina fueron las siguientes.

240 °C (la composición de resina que forma la capa 1 de los ejemplos 2 y 3),

## ES 2 666 877 T3

240 °C {resina de poliamida (PA 6/12)},

5 250 °C {resina de poliamida 1 (PA 6)},

240 °C {resina de poliamida 2 (PA 12)},

240 °C {resina de poliamida 3 (PA 6/66)},

10 220 °C {agente de unión (ADMER QB520E)}.

Se llevó a cabo el moldeo por inyección a una temperatura de molde de 80 °C para obtener una placa de ensayo.

15 Las condiciones para el moldeo por inyección fueron las siguientes: presión de inyección: presión primaria: 50 MPa; tiempo de inyección: 20 segundos; y tiempo de enfriamiento: 20 segundos.

Se trató la probeta de ensayo preparada en agua caliente a 90 °C durante 2 horas, y luego se extrajo del agua, y se puso una disolución acuosa al 10 % en peso de cloruro de zinc gota a gota sobre la probeta.

20 Entonces, se secó la probeta resultante en un horno con circulación de aire interna a 100 °C durante 2 horas, y luego se extrajo.

25 Después de una serie de las operaciones anteriores, que se toma como un ciclo, se examinó la superficie de la probeta en las condiciones mencionadas anteriormente para su evaluación, y se repitió el ciclo hasta que se provocó una grieta en la superficie o hasta que se realizaron 10 ciclos.

Después de cada ciclo, se examinó la superficie de la probeta usando un microscopio a un aumento de 10 veces para comprobar si se provocó una grieta en la superficie de la probeta.

30 Se muestran los resultados de la evaluación en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Ejemplo 2			Ejemplo 3			Ejemplo comparativo 1			Ejemplo comparativo 2			Ejemplo comparativo 3			Ejemplo comparativo 4			Ejemplo comparativo 5			
	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	
Capa 1	A PA6/12	85		A PA6/12	85																	
Capa 2-1	B BBSA	5	1,50	B BBSA	5	0,15	PA6/12	100	PA6/12	100	0,15	ADMER QB520E	100	0,15	PA6	100	0,75	PA6	100	0,90		
	C TAF- MERMH 7010	10		C TAF- MERMH 7010	10		PA6	100	PA6	100	0,75	ADMER QB520E	100	0,15	ADMER QB520E	100	0,15	ADMER QB520E	100	0,15		
							PA12	100	PA12	100	0,45											
Capa 5				ADMER QB520E	100	0,15	ADMER QB520E	100	ADMER QB520E	100	0,15											
Capa 2-2				PA12	100	0,45	PA12	100	PA12	100	0,45											
Dímetro externo		12,0			12,0			12,0		12,0			12,0			12,0				12,0		12,0
Dímetro interno		9,0			9,0			9,0		9,0			9,0			9,0				9,0		9,0
Alarga- miento por tracción		230			240			185		185			160			220				240		240
Flexibi- lidad		60			60			55		55			65			55				55		55
Presión de rotura		6,5			7,8			7,6		7,6			7,6			7,6				8,0		8,0
Resisten- cia al impacto a baja tempe- ratura (-60°C)		2,2			2,9			1,8		1,8			2,4			2,9				2,8		2,8
Resisten- cia al impacto a baja tempe- ratura (-60°C)		10			10			10		10			10			10				10		10
Estabili- dad dimen- sional		Estable			Estable			Inestable		Estable			Inestable			Estable				Estable		Estable
Resisten- cia al oloro de zinc		Capa 1	10	Capa 1	10		PA6/12	10	PA6/12	10		ADMER QB520E	10		PA6	2		PA6/12	10		PA12	10
			Ninguna				Provocada					Ninguna				Provocada						Ninguna

Tal como resulta evidente a partir de la tabla 1 anterior, el cuerpo moldeado hueco de una sola capa (ejemplo 2) y el cuerpo moldeado hueco de cuatro capas (ejemplo 3), cada uno de los cuales es un cuerpo moldeado hueco formado a partir de la composición de resina de poliamida de la presente invención (ejemplo 1), muestran individualmente propiedades físicas sustancialmente equivalentes a las del cuerpo moldeado hueco de una sola capa formado a partir de PA 12, lo que indica que la presente invención puede usarse como composición de resina sustituta para PA 12 cuya demanda está aumentando notablemente en los últimos años y es probable que sea demasiado grande.

(Materias primas 2)

[Componente A] PA 6/12 en la que la razón en peso de unidades a derivadas de  $\epsilon$ -caprolactama con respecto a unidades b derivadas de ácido aminododecanoico (a/b) es  $a/b =$  de 78:22 a 82:18 (7034B, fabricada por Ube Industries, Ltd.; viscosidad relativa: 3,87)

[Componente B] Plastificante {BBSA (butilbencenosulfonamida), fabricado por Proviron}

[Componente C] Poliolefina modificada {TAFMER MH5010 (copolímero de etileno/buteno modificado con ácido maleico), fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.}

[Resina de poliamida adicional 4] PA 12/6 (7115U, fabricada por Ube Industries, Ltd.)

En adelante en el presente documento, la resina de poliamida adicional 4 se denomina con frecuencia simplemente "resina de poliamida 4".

(Método de producción 2 para la composición de resina)

(1) Ejemplo 4A

Se mezcló de manera preliminar el componente C en el componente A, y, mientras se alimentaba la mezcla resultante a una amasadora en estado fundido de doble husillo (fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.; modelo: TEX44), se cargó el componente B a través de una parte del cilindro de la amasadora en estado fundido de doble husillo por medio de una bomba de suministro constante, y se realizó el amasado en estado fundido a una temperatura de cilindro de 200 a 270 °C. Se extruyó la resina fundida para dar una forma de filamento, y entonces se introdujo el filamento resultante en un baño de agua, y se enfrió y se cortó, seguido por secado a vacío, para obtener gránulos de la composición de resina de poliamida de la presente invención que comprende el componente A: 80 % en peso, el componente B: 5 % en peso y el componente C: 15 % en peso.

(Condiciones de producción 2 para el cuerpo moldeado hueco)

(2) Ejemplo 4

Usando una máquina de extrusión de una sola capa Plabor (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), se fundió la composición de resina de poliamida del ejemplo 4A a una temperatura de extrusión de 240 °C, y se introdujo la resina fundida extruida en una hilera de una sola capa a 240 °C usando un adaptador para formar un tubo de una sola capa que es el cuerpo moldeado hueco.

Posteriormente, se enfrió el tubo resultante mediante una hilera de dimensionamiento para controlar el tamaño, seguido por su extracción, para obtener un tubo de una sola capa que tiene un grosor de capa de 1,5 mm, un diámetro interno de 9 mm y un diámetro externo de 12 mm.

(3) Ejemplo comparativo 6

Se produjo un tubo de una sola capa sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 4 excepto en que se cambió la formulación a: el componente A: el 85 % en peso, el componente B: el 0 % en peso y el componente C: el 15 % en peso.

(4) Ejemplo comparativo 7

Se produjo un tubo de una sola capa sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 4 excepto en que se cambió la formulación a: el componente A: el 60 % en peso, el componente B: el 25 % en peso y el componente C: el 15 % en peso.

(5) Ejemplo comparativo 8

Se produjo un tubo de una sola capa sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 4 excepto en que se cambió la formulación a: el componente A: el 95 % en peso, el componente B: el 5 % en peso y el componente C: el 0 % en peso.

(6) Ejemplo comparativo 9

- 5 Se produjo un tubo de una sola capa sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 4 excepto en que se cambió la formulación a: el componente A: el 60 % en peso, el componente B: el 5 % en peso y el componente C: el 35 % en peso.

(7) Ejemplo comparativo 10

- 10 Se produjo un tubo de una sola capa sustancialmente en las mismas condiciones que las del ejemplo 4 excepto en que, en lugar del componente A, se usó una resina de poliamida (PA 12/6).

(Condiciones de evaluación 2 para las propiedades físicas)

- 15 Se evaluaron (1) alargamiento por tracción, (2) flexibilidad, (3) presión de rotura, (4) resistencia al impacto a baja temperatura, (5) estabilidad dimensional y (6) resistencia al cloruro de zinc en las mismas condiciones que las condiciones de evaluación 1 para las propiedades físicas.

Se muestran los resultados de la evaluación en la tabla 2.

20

[Tabla 2]

	Ejemplo 4			Ejemplo comparativo 6			Ejemplo comparativo 7			Ejemplo comparativo 8			Ejemplo comparativo 9			Ejemplo comparativo 10		
	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm	Compo- nente	% en peso	Grosor, mm
Cuerpo moldeado hueco	A	PA6/12	80	A	PA6/12	85	A	PA6/12	60	A	PA6/12	95	A	PA6/12	60	A	PA6/12	80
Capa 1	B	BBSA	5	B	BBSA	0	B	BBSA	25	B	BBSA	5	B	BBSA	5	B	BBSA	5
	C	TAFMER C IMH5010	15	C	TAFMER C IMH5010	15	C	TAFMER C IMH5010	15	C	TAFMER C IMH5010	0	C	TAFMER C IMH5010	35	C	TAFMER C IMH5010	15
Díametro externo	12,0			12,0			12,0			12,0			12,0			12,0		
Díametro interno	9,0			9,0			9,0			9,0			9,0			9,0		
Alargamiento por tracción	230			200			230			230			230			230		
Flexibilidad	60			161			45			128			51			60		
Presión de rotura	6,5			13,0			1,5			12,8			3,9			5,9		
Resistencia al impacto a baja temperatura	2,2			4,4			0,6			4,3			1,2			1,7		
Número de ensayos	10			10			10			10			10			10		
Número de grietas	0			0			10			10			10			0		
Estabilidad dimensional	Estable			Inestable			Inestable			Inestable			Inestable			Estable		
Ciclos	10			10			10			10			10			10		
Número de grietas	Ninguna			Ninguna			Ninguna			Ninguna			Ninguna			Ninguna		

Tal como resulta evidente a partir de la tabla 2 anterior, cuando el contenido del componente A en la composición de resina de poliamida es del 50 al 98 % en peso, el contenido del componente B en la composición de resina de poliamida es del 20 al 1 % en peso y el contenido del componente C en la composición de resina de poliamida es del 30 al 1 % en peso, puede proporcionarse una composición que tiene flexibilidad, resistencia a la presión de rotura, resistencia al impacto a baja temperatura, resistencia ambiental y resistencia química excelentes, y que presenta moldeabilidad y procesabilidad excelentes cuando se produce un artículo moldeado a partir de la composición, y un cuerpo moldeado hueco usando la composición.

(Materias primas 3)

[Componente A] PA 6/12 en la que la razón en peso de unidades a derivadas de  $\epsilon$ -caprolactama con respecto a unidades b derivadas de ácido aminododecanoico (a/b) es  $a/b =$  de 78:22 a 82:18 (7034B, fabricada por Ube Industries, Ltd.; viscosidad relativa: 3,87)

[Componente B] Plastificante {BBSA (butilbencenosulfonamida), fabricado por Proviron}

[Componente C] Poliolefina modificada {TAFMER MH5010 (copolímero de etileno/buteno modificado con ácido maleico), fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.}

[Agente de nucleación de cristales] Compuesto de dibencilidensorbitol {GEL ALL D (1·3,2·4-dibencilidensorbitol), fabricado por New Japan Chemical Co., Ltd.}

[Estabilizador] Compuesto de cobre {yoduro de cobre(I) (CuI), fabricado por Ise Chemicals Corporation}

[Antioxidante 1] Antioxidante fenólico (IRGANOX 245, fabricado por BASF Japan Ltd.)

[Antioxidante 2] Antioxidante de ácido fosfórico (IRGAFOS 168, fabricado por BASF Japan Ltd.)

[Otro componente] Negro de carbono (VALCAN 9A32, fabricado por Cabot Corporation)

(Método de producción 3 para la composición de resina)

(1) Ejemplo 5

Se mezclaron de manera preliminar el componente C y otros componentes opcionales en el componente A tal como se muestra en la tabla 3 a continuación, y, mientras se alimentaba la mezcla resultante a una amasadora en estado fundido de doble husillo (fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.; modelo: TEX44), se cargó el componente B mostrado en la tabla 3 a continuación a través de una parte del cilindro de la amasadora en estado fundido de doble husillo por medio de una bomba de suministro constante, y se realizó el amasado en estado fundido a una temperatura de cilindro de 200 a 270 °C. Se extruyó la resina fundida para dar una forma de filamento, y entonces se introdujo el filamento resultante en un baño de agua, y se enfrió y se cortó, seguido por secado a vacío, para obtener gránulos de las composiciones de resina de poliamida de la presente invención que tienen individualmente las formulaciones mostradas en la tabla 3 a continuación.

Las composiciones de resina de poliamida usadas para formar los cuerpos moldeados huecos de los ejemplos 6 a 10 a continuación se denominan ejemplos 5-1 a 5-5, respectivamente.

(Condiciones de producción 3 para el cuerpo moldeado hueco)

(2) Ejemplos 6 a 10

Usando una máquina de extrusión de una sola capa Plabor (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), se fundió cada una de las composiciones de resina de poliamida del ejemplo 5 a una temperatura de extrusión de 240 °C, y se introdujo la resina fundida extruida en una hilera de una sola capa a 240 °C usando un adaptador para formar un tubo de una sola capa que es el cuerpo moldeado hueco.

Posteriormente, se enfrió el tubo resultante mediante una hilera de dimensionamiento para controlar el tamaño, seguido por su extracción, para obtener un tubo de una sola capa que tiene un grosor de capa de 1,00 mm, un diámetro interno de 6 mm y un diámetro externo de 8 mm.

(3) Ejemplo comparativo 11

Se mezclaron de manera preliminar el componente C y otros componentes opcionales en el PA 12 (3030B, fabricada por Ube Industries, Ltd.) tal como se muestra en la tabla 3 a continuación, y, mientras se alimentaba la mezcla resultante a una amasadora en estado fundido de doble husillo (fabricada por The Japan Steel Works, Ltd.; modelo: TEX44), se cargó el componente B mostrado en la tabla 3 a continuación a través de una parte del cilindro de la

- amasadora en estado fundido de doble husillo por medio de una bomba de suministro constante, y se realizó el amasado en estado fundido a una temperatura de cilindro de 200 a 270 °C. Se extruyó la resina fundida para dar una forma de filamento, y entonces se introdujo el filamento resultante en un baño de agua, y se enfrió y se cortó, seguido por secado a vacío, para obtener gránulos de la composición de resina de poliamida de la presente invención que tiene la formulación mostrada en la tabla 3 a continuación. Usando una máquina de extrusión de una sola capa Plabor (fabricada por Research Laboratory of Plastics Technology Co., Ltd.), se fundió la composición de resina de poliamida obtenida a una temperatura de extrusión de 240 °C, y se introdujo la resina fundida extruida en una hilera de una sola capa a 240 °C usando un adaptador para formar un tubo de una sola capa que es un cuerpo moldeado hueco.
- Posteriormente, se enfrió el tubo resultante mediante una hilera de dimensionamiento para controlar el tamaño, seguido por su extracción, para obtener un tubo de una sola capa que tiene un grosor de capa de 1,00 mm, un diámetro interno de 6 mm y un diámetro externo de 8 mm.
- (Condiciones de evaluación 3 para las propiedades físicas)
- Se evaluaron las propiedades físicas tal como sigue.
- (1) Estabilidad durante el moldeo
- Se evaluó la estabilidad durante el moldeo de un tubo en la extracción según los siguientes criterios.
- +++ : Es posible un moldeo continuo, y no se produce pulsación para lograr un moldeo estable.
- ++ : Es posible un moldeo continuo, pero se produce una ligera pulsación.
- + : Es imposible un moldeo continuo, y se produce pulsación.
- (2) Estabilidad dimensional
- Cuando el diámetro externo medido de un tubo estaba dentro del intervalo de  $8,0 \pm 0,1$  mm, se consideró que el tubo era estable.
- Por otro lado, cuando el diámetro externo medido de un tubo estaba fuera del intervalo de  $8,0 \pm 0,1$  mm, se consideró que el tubo era inestable.
- (3) Aspecto (lisura)
- Se observó visualmente la superficie externa del tubo obtenido después del moldeo con respecto a marcas por vibración provocadas en la dirección circunferencial del tubo, y se evaluó la lisura de la superficie externa según los siguientes criterios.
- +++ : En la superficie externa del tubo no se observan marcas por vibración a simple vista.
- ++ : En la superficie externa del tubo se observan marcas por vibración muy pequeñas a simple vista.
- + : En la superficie externa del tubo se observan marcas por vibración grandes a simple vista.
- (4) Aspecto (Ondulación de superficie)
- Se observó visualmente la superficie externa del tubo obtenido después del moldeo con respecto al aspecto a lo largo de la dirección longitudinal del tubo, y se evaluó la ondulación de superficie del tubo (el estado de superficie irregular a lo largo de la dirección longitudinal del tubo) según los siguientes criterios.
- +++ : Casi no se reconoció ondulación de superficie y el tubo era excelente.
- ++ : Se reconoció una ligera ondulación de superficie pero no provocó problemas en el uso práctico.
- + : La ondulación de superficie era notable y provocó un problema importante en el uso práctico.
- Se muestran los resultados de la evaluación en la tabla 3.

[Tabla 3]

Cuerpo moldeado hueco	Componente	Unidad	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 11
	Capa 1 composición de resina	PA6/12	% en peso	78,70	78,40	78,30	78,20	78,10
PA12		% en peso						83,87
VALCAN 9A3		% en peso	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
TAFMER MH5010		% en peso	15,0	15,0	15,00	15,00	15,00	
TAFMER MH5020		% en peso						10,0
BBSA		% en peso	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
GEL ALL D		% en peso		0,30	0,30	0,30	0,30	
Cul		% en peso			0,10	0,20	0,30	
IRGANOX 245		% en peso	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90	0,75
IRGAFOS 168		% en peso	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Estabilidad durante el moldeo	-		++	++	++	+++	+++	+++
Estabilidad dimensional	-		Estable	Estable	Estable	Estable	Estable	Estable
Aspecto (lisura)	-		++	++	++	+++	+++	+++
Aspecto (ondulación de superficie)	-		++	++	++	+++	+++	+++

- 5 Tal como resulta evidente a partir de la tabla 3 anterior, los cuerpos moldeados huecos de una sola capa (ejemplos 6 a 11), cada uno de los cuales es un cuerpo moldeado hueco formado a partir de la composición de resina de poliamida de la presente invención (ejemplo 5), muestran individualmente propiedades físicas sustancialmente equivalentes a las del cuerpo moldeado hueco de una sola capa usando PA 12 (ejemplo comparativo 11), lo que indica que la presente invención puede usarse como composición de resina sustituta para PA 12 cuya demanda está aumentando notablemente en los últimos años y es probable que sea demasiado grande.
- 10

## REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de poliamida que comprende una PA 6/12 (componente A), un plastificante (componente B) y una poliolefina modificada (componente C),  
5  
comprendiendo el componente A unidades a derivadas de  $\epsilon$ -caprolactama o ácido  $\epsilon$ -aminocaproico y unidades b derivadas de ácido aminododecanoico o  $\omega$ -laurolactama,  
10  
en la que el contenido de las unidades a en las unidades que constituyen el componente A es del 60 al 98 % en peso y el contenido de las unidades b en las unidades que constituyen el componente A es del 40 al 2 % en peso,  
15  
en la que el contenido del componente A en la composición de resina de poliamida es del 50 al 98 % en peso, el contenido del componente B en la composición de resina de poliamida es del 20 al 1 % en peso y el contenido del componente C en la composición de resina de poliamida es del 30 al 1 % en peso,  
20  
en la que el componente C es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un copolímero de (etileno y/o propileno)- $\alpha$ -olefina, un copolímero de (etileno y/o propileno)-(ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado y/o éster de ácido carboxílico insaturado), un polímero ionomérico y un copolímero de bloque de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado, estando los polímeros modificados con un ácido carboxílico y/o un derivado del mismo.
2. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 1, en la que el componente B es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un derivado de arilsulfonamida y un éster de ácido hidroxibenzoico o un derivado del mismo.  
25
3. Composición de resina de poliamida según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además un compuesto de cobre.
4. Composición de resina de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que es para su uso en un cuerpo moldeado hueco.  
30
5. Cuerpo moldeado hueco que tiene una capa 1 formada sometiendo la composición de resina de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 a moldeo.  
35
6. Cuerpo moldeado hueco según la reivindicación 5, que tiene además una capa 2 formada sometiendo una composición de resina que comprende una resina de poliamida a moldeo, en el que la capa 1 y la capa 2 se apilan de modo que las capas están en contacto entre sí.
7. Cuerpo moldeado hueco según la reivindicación 5 ó 6, en el que la capa 1 es la capa más interna del cuerpo moldeado hueco.  
40
8. Cuerpo moldeado hueco según la reivindicación 5, que tiene además capas 3 y 4 formada cada una sometiendo una composición de resina que comprende una resina de poliamida a moldeo,  
45  
en el que las capas 1, 3 y 4 se apilan de modo que las capas están en contacto entre sí,  
en el que la capa 1 no es ninguna de la capa más externa y la capa más interna del cuerpo moldeado hueco.
9. Cuerpo moldeado hueco según la reivindicación 8, en el que las capas 3 y 4 comprenden poliamida 11 y/o poliamida 12.  
50
10. Cuerpo moldeado hueco según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en el que la capa 1 tiene un grosor que es el 50 % o más del grosor total de todas las capas apiladas en el cuerpo moldeado hueco.  
55