

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 329**

51 Int. Cl.:
C08J 3/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09709993 .1**

96 Fecha de presentación: **05.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2254935**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2010**

54 Título: **POLIOXIMETILENOS REVESTIDOS.**

30 Prioridad:
13.02.2008 EP 08101577

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2012

73 Titular/es:
**BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:
**SHARAVANAN, Karthikeyan;
ASSMANN, Jens;
HERRERA TABOADA, Lidcay y
ANDERLIK, Rainer**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 383 329 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).

DESCRIPCION

Polioximetilenos revestidos.

5 La invención se refiere a cuerpos moldeados de polioximetileno revestidos, que contienen al menos un homo- o copolímero de polioximetileno A), así como, en caso dado, otros aditivos B), que está revestido con al menos un agente aglutinante C) y un capturador de formaldehído D) en la superficie, caracterizado porque se emplea como agente aglutinante C) al menos un polímero de injerto C₃ constituido por óxido de polialquileño C₁ y éster polivinílico C₂, y como capturador de formaldehído D) al menos un compuesto de lisina.

La invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de tales cuerpos moldeados de polioximetileno revestidos de cualquier tipo.

10 Polioximetilenos que presentan una emisión de formaldehído reducida son relevantes para muchas aplicaciones, en especial para aplicaciones en automóviles.

Capturadores de formaldehído pueden ser, a modo de ejemplo, zeolitas, que absorben físicamente FA (formaldehído).

Otros capturadores de formaldehído son compuestos que contienen N, que reaccionan químicamente con FA.

15 Aminas, triazinas amino-sustituidas y componentes de hidrazida son conocidos, a modo de ejemplo, por las EP-A 16 37 557, EPA 15 22 554, JP-A 11/140 272, JP-A 06/80619, JP-A 04/345 648 y JP 2002/35098. En todos los documentos citados, la incorporación de capturador de FA se efectúa a través de la denominada confección (secundaria). Ya que en este caso reaccionan aditivos de FA en la desgasificación habitual, son necesarios contenidos más elevados en capturadores de FA en las masas de moldeo.

20 A partir del documento DATABASE WPI Week 199026 Thompson Scientific, London, GB; AN 1990-196902XP002523743-& JP 02 129218 A son conocidas masas de moldeo constituidas por partículas de polioximetileno, que se revisten con un capturador de formaldehído, como un compuesto de lisina, y un polímero de injerto de etileno-acetato de vinilo.

25 Por la EP 1 125 954 A son conocidos agentes de revestimiento a base de polímeros de injerto constituidos por un éster polivinílico y un óxido de polialquileño.

La presencia de capturadores de FA que contienen N conduce adicionalmente a coloraciones amarillas del polímero en la mayor parte de los casos. Los monómeros producidos en la desgasificación no se pueden devolver al proceso de polimerización sin purificación, ya que los compuestos de N presentes interferirían en la polimerización.

30 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición polioximetilenos con emisión de FA reducida, que no presentaran los inconvenientes citados anteriormente.

Por consiguiente se encontraron los cuerpos moldeados de POM revestidos definidos al inicio. Además se encontró un procedimiento para la obtención de polioximetilenos revestidos.

De las sub-reivindicaciones se pueden extraer formas de ejecución preferentes.

35 Como componente A), los cuerpos moldeados según la invención contienen un 10 a un 100 % en peso, preferentemente un 30 a un 98 % en peso, y en especial un 40 a un 90 % en peso de un homo- o copolímero de polioximetileno.

Tales polímeros son conocidos en sí por el especialista, y se describen en la literatura.

Muy generalmente, estos polímeros presentan al menos un 50 % en moles de unidades -CH₂O- recurrentes en la cadena principal de polímero.

40 Los homopolímeros se obtienen en general mediante polimerización de formaldehído o trioxano, preferentemente en presencia de catalizadores apropiados.

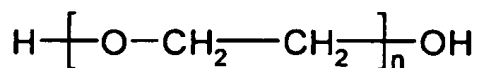
45 En el ámbito de la invención son preferentes copolímeros de polioximetileno como componente A, en especial aquellos que presentan, además de las unidades -CH₂O- recurrentes, hasta un 50, preferentemente un 0,1 a un 20, en especial un 0,3 a un 10 % en moles, y de modo muy especialmente preferente un 0,2 a un 2,5 % en moles de unidades recurrentes

Los cuerpos moldeados de polioximetileno según la invención pueden contener hasta un 70, preferentemente hasta un 50 % en peso (referido a un 100 % en peso de A) y B)) de otros aditivos. Aditivos apropiados son, a modo de ejemplo

- talco,
 - 5 - poliamidas, en especial poliamidas mixtas,
 - silicatos alcalinotérreos y glicerofosfatos alcalinotérreos,
 - ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados,
 - éteres que se derivan de alcoholes y óxido de etileno,
 - ceras de polipropileno apolares,
 - 10 - agentes de nucleación,
 - cargas, como fibras de vidrio, nanotubos, volastonita, creta, preferentemente con ácido bórico o sus derivados como sinergistas,
 - polímeros modificados a tenacidad al impacto, en especial aquellos a base de cauchos de etileno-propileno (EPM) o etileno-propileno-dieno (EPDM), o poliuretanos termoplásticos,
 - 15 - agentes ignífugos,
 - plastificantes,
 - agentes adhesivos,
 - colorantes y pigmentos,
 - 20 - otros capturadores de formaldehído, diferentes de D), zeolitas o polietileniminas, o condensados de melamina-formaldehído,
 - antioxidantes, en especial aquellos con estructura fenólica, derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, acrilatos, benzoatos, oxanilidas, y aminas con impedimento estérico (HALS = hindered amine light stabilizers).
- Estos aditivos son conocidos y se describen, a modo de ejemplo, en Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Verlag München, 4ª edición 1993, Reprint 1996.
- 25 La cantidad de aditivos depende del aditivo empleado y de la acción deseada. Para el especialista son conocidas las cantidades habituales. Los aditivos se añaden de modo habitual, en caso de emplearse concomitantemente, a modo de ejemplo por separado o conjuntamente, como tales, como disolución, o bien suspensión, o preferentemente como mezcla madre.
 - 30 Las masas de moldeo POM acabadas se pueden obtener en un único paso, mezclándose, por ejemplo, POM y los aditivos en una extrusora, amasadora, mezcladora, u otro dispositivo de mezclado apropiado bajo fusión de POM, descargándose la mezcla, y granulándose habitualmente a continuación. No obstante, se ha mostrado ventajoso mezclar previamente en frío alguno o todos los componentes en primer lugar en un mezclador seco u otro aparato de mezclado, y homogeneizar la mezcla obtenida en un segundo paso bajo fusión de POM - en caso dado bajo adición de otros componentes - en una extrusora u otro dispositivo de mezclado. En especial puede ser ventajoso
 - 35 mezclar previamente al menos el POM y el antioxidante (en caso de que se emplee concomitantemente).
- La extrusora, o bien el dispositivo de mezclado, puede estar provisto de dispositivos de desgasificado, a modo de ejemplo para eliminar monómeros residuales u otros componentes volátiles de manera sencilla. La mezcla homogeneizada se descarga como habitualmente, y se granula preferentemente.
- 40 La adición de aditivos se puede configurar de modo especialmente cuidadoso si se minimiza el tiempo de residencia entre la descarga del dispositivo de desgasificado y la descarga en el dispositivo de mezclado, en el que se añaden los aditivos. A tal efecto se puede montar, a modo de ejemplo, la olla de desgasificado inmediatamente en la entrada de la extrusora, que se emplea para el mezclado con los aditivos.
- Los cuerpos moldeados de polioximetileno según la invención contienen - como se ha descrito anteriormente - los componentes A), y en caso dado B), que están revestidos con al menos un agente aglutinante C) y un capturador de formaldehído D), empleándose como agente aglutinante C) al menos un polímero de injerto C₃) constituidos por
- 45 óxido de polialquileño C₁) y éster vinílico C₂).

El agente aglutinante C) a emplear según la invención, esto es, polímeros de injerto C₃) constituidos por C₁) y C₂), se describen, a modo de ejemplo, en la DE-A 10 77 430 y la EP-A 219 048, a la que se hace aquí referencia expresamente.

5 Oxidos de polialquileno C₁) son, por ejemplo, polietilenglicoles, que son compuestos no ionógenos de la fórmula general



10 Los polietilenglicoles se obtienen técnicamente mediante polimerización aniónica por apertura de anillo de óxido de etileno (oxirano), en la mayor parte de los casos en presencia de cantidades reducidas de agua (o también metilato sódico o hidróxido alcalino). Según control de reacción, tienen pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 200 a 5 000 000 g/mol, correspondientemente a grados de polimerización P_n de aproximadamente 5 a > 100 000. En un sentido más amplio, también productos con un P_n = 2 a 4 (dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol) cuentan entre los polietilenglicoles, éstos se pueden obtener de manera homogénea, mientras que los polietilenglicoles con pesos moleculares elevados son polidispersos. En dependencia de n se producen sustancias en forma de pomada, o bien ceráceas.

15 Los productos líquidos con pesos moleculares de aproximadamente < 25 000 g/mol se clasifican como verdaderos polietilenglicoles, en abreviatura PEG, los productos sólidos de peso molecular más elevado (p.f. aprox. 65°C) se clasifican como óxidos de polietileno, en abreviatura PEOX. Los óxidos de polietileno de peso molecular elevado poseen una concentración extremadamente reducida en grupos hidroxilo terminales reactivos, y por lo tanto muestran apenas propiedades de glicol débiles. También se clasifican como polietilenglicoles poliaductos ramificados de etilenglicol en alcoholes polivalentes.

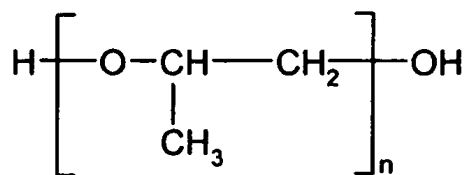
20 Los polietilenglicoles son productos líquidos, o bien ceráceos a sólidos, que se disuelven convenientemente en agua a aproximadamente 100°C y en muchos disolventes orgánicos. Las disoluciones acuosas tienen propiedades reológicas llamativas: diferentes disoluciones muestran fuerte viscoelasticidad en parte.

25 El peso molecular medio (calculado a partir del índice de OH según DIN 53240) asciende preferentemente de 100 a 15000, preferentemente de 150 a 10000 g/mol, el punto de fusión generalmente de -50 a 100°C, preferentemente de -40 a 80°C.

La viscosidad cinemática según DIN 51562 a 20°C asciende de 10 a 150, preferentemente de 80 a 120 mm²/s.

Tales productos son adquiribles bajo la marca Pluriol® E de BASF Aktiengesellschaft.

Otro grupo de óxidos de polialquileno preferentes C₁) son polipropilenglicoles de la fórmula general



30 con M_t 250 a 4000, cuyos representantes de bajo peso molecular son miscibles con agua, mientras que, por el contrario, los polipropilenglicoles de peso molecular elevado son apenas hidrosolubles. Los polipropilenglicoles de peso molecular muy elevado se clasifican como óxidos de polipropileno. Los polipropilenglicoles se producen mediante polimerización con apertura de anillo de metiloxirano. En un sentido más amplio, éstos cuentan entre los poliéteres como éteres glicólicos. Los representantes más sencillos de polipropilenglicoles son di-, tri- y tetrapropilenglicol.

35 Los polipropilenglicoles preferentes presentan un peso molar medio (calculado a partir del índice de OH) de 200 a 10000, preferentemente 400 a 5000 g/mol, la viscosidad cinemática a 20°C según DIN 51562 asciende preferentemente a 50 hasta 2000, de modo preferente a 80 hasta 1200 mm²/s.

40 Tales productos son adquiribles en el comercio bajo la marca Pluriol® P de BASF Aktiengesellschaft.

Otro grupo preferente de óxidos de polialquileno C₁) son alquilpolialquilenglicoles (C₁), como

metilpolietilenglicoles CH₃O(CH₂CH₂O)_nH (marcas Pluriol® A...E)

butilpolipropilenglicoles R-O[CH₂(CH₃)CHO]_nH (marcas Pluriol® A...P)

polímeros mixtos de butilpolialquilenglicol

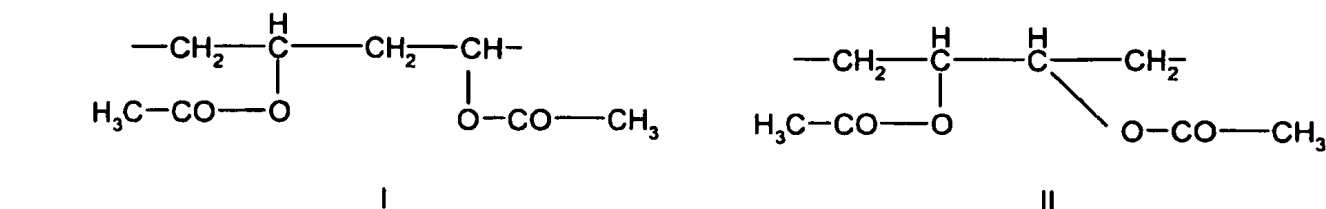
	R-O[(CH ₂ CH ₂ O) _n (CH ₂ (CH ₃)CHO)] _m H	(marcas Pluriol® A...PE)
	alil- y butindiolpolialquileglicoles, así como tetrametildecindiol	(marcas Pluriol® A...R)
	etoxilato de alcohol alílico CH ₂ =CHCH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) _n H	(Pluriol® A 010 R)
	alcoxilato de alcohol alílico	
5	CH ₂ =CHCH ₂ O[(CH ₂ CH ₂ O) _n (CH ₂ (CH ₃)CHO)] _m H	(Pluriol® A 23 R)
	2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol	(Pluriol® A 104 R)
	CH ₂ =CHCH ₂ O[(CH ₂ CH ₂ O) _n (CH ₂ (CH ₃)CHO)] _m CH ₃	(Pluriol® A 111 R)
	bloqueado con grupos terminales alcohol alílico-alcoxilo-metilo	
	polietoxilato de butin-1,4-diol	
10	H(OCH ₂ CH ₂) _n -OCH ₂ -C≡C-CH ₂ O-(CH ₂ CH ₂ O) _n H	(Pluriol® A 308 R)
	Polialquileglicoles polifuncionales a base de trimetilolpropano o glicerina	(marcas Pluriol® A.TE)

El índice de hidroxilo según DIN 53240 asciende preferentemente a menos de 3 a 1000, preferentemente menos de 3 a 800 mg KOH/g, los pesos molares medios ascienden de 200 a 7000, preferentemente de 350 a 5000 g/mol.

15 Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de C₁).

Como ésteres polivinílicos (C₂) son preferentes acetato de polivinilo y/o propionato de polivinilo.

En especial son preferentes acetatos de polivinilo, que son accesibles mediante polimerización a través de radicales de acetato de vinilo. El enlace de monómeros en la síntesis de la cadena de polímero se efectúa en fracciones elevadas (hasta un 98 %) como polimerización cabeza/cola, y sólo en medida reducida como polimerización cabeza/cabeza, las macromoléculas de acetatos de polivinilo contienen principalmente agrupaciones de tipo I (cabeza/cola) y sólo algunas de tipo II (cabeza/cabeza) como unidades básicas características:



25 La obtención de acetatos de polivinilo se puede efectuar según procedimientos de polimerización en substancia, disolución, suspensión (perlas) o - de modo preferente desde el punto de vista técnico - como polimerización en emulsión. Acetatos de polivinilo tienen pesos moleculares de 10 000 a 1 500 000 g/mol. Son productos amorfos, inodoros e insípidos con alta estabilidad a la luz y a la intemperie, insolubles en agua y solubles en muchos disolventes orgánicos (ésteres, éteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, entre otros). Los acetatos de polivinilo se comercializan como polvos, granos, granulados, o como dispersiones acuosas.

30 Productos comerciales preferentes son adquiribles bajo la marca Vinnapas® de la firma Wacker Polymers Systems GmbH & Co. KG. La viscosidad de tales productos asciende preferentemente de 1,0 a 60, de modo preferente de 1,2 a 55 mPa.s (al 10 % en acetato de etilo a 20°C según DIN 53015).

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de C₂).

35 Estas se distinguen en especial por una distribución de peso molecular limitada, y con ello una polidispersividad M_w/M_n generalmente ≤ 4, en especial ≤ 3, preferentemente ≤ 2,5. De modo muy especialmente preferente, su polidispersividad M_w/M_n se sitúa en el intervalo de 1,0 a 2,3. La polidispersividad de los polímeros de injerto se puede determinar, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel bajo empleo de metacrilatos de polimetilo de distribución limitada como patrón.

El peso molecular medio M_w de los polímeros de injerto asciende a 3 000 hasta 100 000, preferentemente 6 000 a 45 000, y de modo especialmente preferente 7 000 a 30 000.

40 Los polímeros de injerto presentan preferentemente una estructura constituida por

(A) un 20 a un 70 % en peso de un óxido de polialquileno hidrosoluble,

(B) un 30 a un 80 % en peso de un componente de éster vinílico constituido por

(B1) un 70 a un 100 % en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, y

(B2) un 0 a un 30 % en peso de otro monómero con insaturación etilénica.

5 Estos contienen preferentemente un 25 a un 60 % en peso de componente (A) y un 40 a un 75 % en peso de componente de éster polivinílico (B).

10 Como óxidos de polialquileno hidrosolubles que forman la base de injerto (A) son apropiados en principio todos los polímeros a base de óxidos de alquileno con 2 a 4 átomos de carbono, que contienen al menos un 50 % en peso, preferentemente al menos un 60 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 75 % en peso de óxido de etileno en forma incorporada por polimerización.

Los óxidos de polialquileno (A) presentan preferentemente una polidispersividad M_w/M_n reducida. Su polidispersividad se sitúa preferentemente en $\leq 1,5$.

15 En el caso de óxidos de polialquileno (A) se puede tratar de los correspondientes polialquilenglicoles en forma libre, es decir, con grupos terminales OH, pero también pueden estar bloqueados con grupos terminales por uno o ambos lados. Como grupos terminales son apropiados, por ejemplo, grupos alquilo con 1 a 25 átomos de carbono, fenilo y alquilo con 1 a 14 átomos de carbono-fenilo.

Como ejemplos de óxidos de polialquileno (A) especialmente apropiados cítense en particular:

20 (A1) polietilenglicoles, que pueden estar bloqueados con grupos terminales por uno o ambos lados, en especial por grupos alquilo con 1 a 25 átomos de carbono, pero que no están eterificados preferentemente, y presentan pesos moleculares medios M_n preferentemente de 1000 a 20 000, de modo especialmente preferente de 2500 a 15000;

25 (A2) copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y/u óxido de butileno con un contenido en óxido de etileno de al menos un 50 % en peso, que pueden estar igualmente bloqueados con grupos terminales por uno o ambos lados, en especial por grupos alquilo con 1 a 25 átomos de carbono, pero que no están eterificados preferentemente, y presentan pesos moleculares medios M_n preferentemente de 1000 a 20 000, de modo especialmente preferente de 2500 a 15000;

30 (A3) productos de cadenas prolongadas con pesos moleculares medios en especial de 2500 a 20 000, que son obtenibles mediante reacción de polietilenglicoles (A1) con pesos moleculares medios M_n de 200 a 5 000 con ácidos dicarboxílicos o dicarboxilatos con 2 a 12 átomos de carbono, o diisocianatos con 6 a 18 átomos de carbono.

Los polietilenglicoles (A1) forman componentes (A) preferentes.

El componente de éster vinílico (B) puede estar constituido ventajosamente por (B1) acetato de vinilo o propionato de vinilo, o por mezclas de acetato de vinilo y propionato de vinilo, siendo especialmente preferente acetato de vinilo como componente de éster vinílico (B).

35 No obstante, el polímero de injerto se puede formar también mediante copolimerización de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y otro monómero con insaturación etilénica (B2). La fracción de monómero (B2) en el componente de éster vinílico (B) puede ascender en este caso a hasta un 30 % en peso, lo que corresponde a un contenido del polímero de injerto en (B2) de un 24 % en peso.

40 Comonómeros (B2) apropiados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos con insaturación monoetilénica y sus derivados, como ésteres, amidas y anhídridos, y estireno. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de diversos comonómeros.

45 En particular cítense a modo de ejemplo: ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono e hidroxialquilo con 1 a 12 átomos de carbono de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-alquilo con 1 a 12 átomos de carbono-(met)acrilamida, N,N-di(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)(met)acrilamida, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico y monoéster de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono de ácido maleico.

Como monómeros (B2) son preferentes los ésteres de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono de ácido (met)acrílico y acrilato de hidroxietilo, siendo especialmente preferentes los ésteres de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de ácido (met)acrílico.

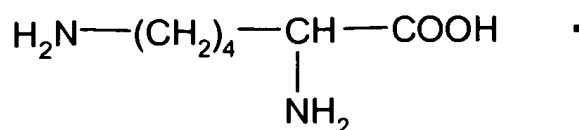
50 Monómeros (B2) muy especialmente preferentes son acrilato de metilo, acrilato de etilo, y sobre todo acrilato de n-butilo.

Si los polímeros de injerto según la invención contienen los monómeros (B2) como integrante del componente de éster vinílico (B), el contenido de los polímeros de injerto (B2) asciende preferentemente a un 0,5 hasta un 20 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 15 % en peso, y de modo muy especialmente preferente un 2 a un 10 % en peso.

- 5 Para procedimientos de obtención y otras particularidades de tales polímeros de injerto remítase expresamente a la DE-A 10 77 430 y la EP-A 219 048.

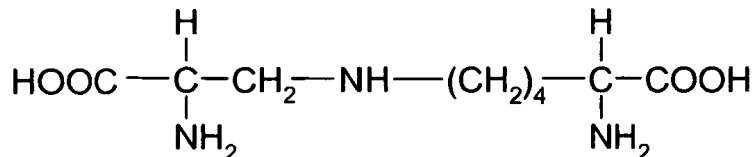
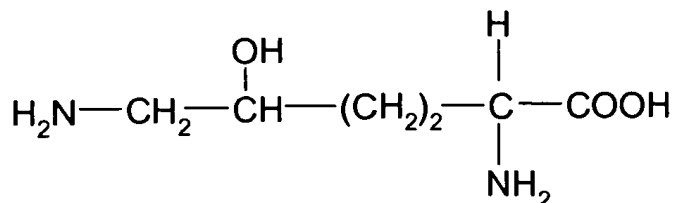
Para el revestimiento de los cuerpos moldeados de POM se emplea el agente aglutinante C) en combinación con un captador de FA D), empleándose como captador de FA al menos un compuesto de lisina.

- 10 Compuestos de lisina preferentes son ambos estereoisómeros de estos aminoácidos, que se presentan con y sin agua enlazada:

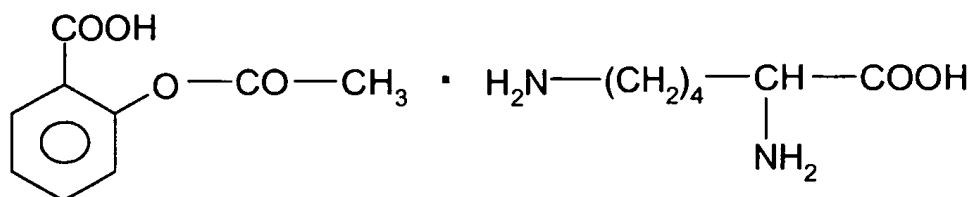


$x\text{H}_2\text{O}$ con $x = 0$ o 1 .

Otros compuestos D) preferentes son



15



Los procedimientos de obtención son conocidos por el especialista, por lo cual están de más otros detalles.

- 20 Según la invención, los cuerpos moldeados de POM revestidos se obtienen elaborándose previamente a partir de los componentes C) y D) una disolución, emulsión o dispersión, y aplicándose ésta a continuación sobre los cuerpos moldeados de POM, y secándose y/o confeccionándose en caso dado.

Es preferente una disolución constituida por el agente aglutinante C) y el captador de FA D). Como disolvente para C₁) es apropiada en especial agua, mientras que C₂) es insoluble en agua en la mayor parte de los casos. Disolventes apropiados para C₂) son disolventes orgánicos, como cetonas, éteres, ésteres o hidrocarburos halogenados, siendo preferentes disolventes cetónicos, en especial acetona.

- 25 Tales disoluciones contienen, referido a un 100 % en peso de todos los componentes de la disolución, un 0,1 a un 30, preferentemente un 1 a 20, y en especial un 1 a un 15 % en peso de C) y D) respectivamente, así como, de manera opcional, un 0 a un 10 % en peso, preferentemente hasta un 5 % en peso de un pigmento E).

- 30 Un ejemplo preferente de tales aditivos es ceniza de huesos, que se obtiene, por ejemplo, a partir de huesos de animales calcinados o molturados. Mediante correspondiente desmenuzado y tratamiento subsiguiente de carbón vegetal de huesos se pueden obtener productos que varían en intensidad de color y tamaño de partícula.

En general, la ceniza de huesos convencional tiene aproximadamente la siguiente composición:

un 85 a un 90 % en peso de fosfato de calcio,
 un 7,5 a un 12 % en peso de carbono,
 un 1,5 % en peso de agua.

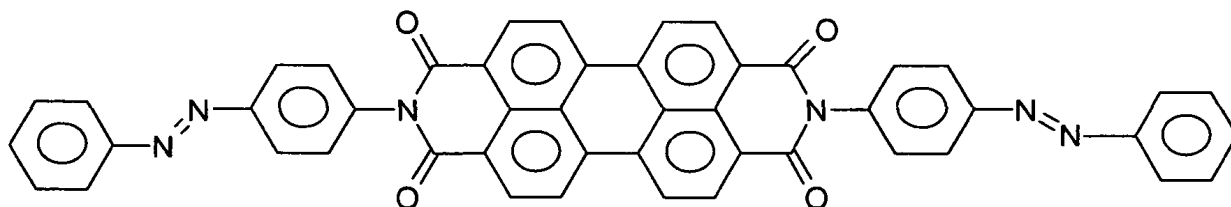
5 El valor de pH se sitúa en general en el intervalo de 7 a 9, en especial de 7,5 a 8,5, y la densidad en el intervalo de 1,8 a 3,0, preferentemente 2,1 a 2,5 g/cm³.

Ceniza de huesos apropiada para las masas de moldeo según la invención se puede adquirir, por ejemplo, en Hoover Colour Corporation, bajo la denominación "Bone Black".

Como hollín son apropiados productos en principio, como se describen, por ejemplo, en Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 3, páginas 34 y siguientes (Interscience Encyclopedia, New York).

10 Otros pigmentos apropiados son negro de óxido de hierro (Fe₃O₄), negro de espinela (Cu(Cr₁Fe)₂O₄), negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro). Además, también son empleables pigmentos de ftalocianina de cobre.

Como pigmentos rojos son apropiados aquellos que se distribuyen bajo la marca Paliogenrot® de BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo



Paliogenrot® 3911 HD

15 a continuación se aplica sobre los cuerpos moldeados de POM (1 kg) un 0,05 a un 5 % en peso, preferentemente un 0,1 a un 3, y en especial un 0,2 a un 2 % en peso de la disolución obtenida según lo dicho anteriormente (∧ 100 % en peso).

20 La temperatura asciende preferentemente a temperatura ambiente hasta 60°C, preferentemente a temperatura ambiente hasta 50°C.

En general se pulverizan las disoluciones que tienen temperatura ambiente (técnica de pulverizado/spray). Para reducir la viscosidad puede ser necesario pulverizar las disoluciones a temperatura elevada. No obstante, las temperaturas de pulverizado se sitúan generalmente por debajo de la temperatura de ebullición del respectivo disolvente.

25 Para el pulverizado se pueden emplear pulverizadores neumáticos, como toberas multisubstancia, en especial toberas binarias. Como ejemplo a tal efecto citense toberas binarias de doble o triple flujo. Para generar una torsión o un desvío de circulación, las toberas binarias pueden contener elementos de inserción. Estos pueden estar aplicados tanto del lado del gas, como también del lado del líquido. También es posible emplear pulverizadores ultrasónicos.

30 La proporción de rendimiento másico de gas pulverizado respecto a líquido es generalmente mayor que 2. Se han mostrado especialmente ventajosos rendimientos de gas pulverizado/líquido en proporción de 3 a 10. Por regla general son necesarias presiones de gas de 5 bar o más. Más de 100 bar de presión de gas son necesarios muy rara vez. En general, las presiones de gas ascienden a 10 hasta 70 bar.

35 Tras el pulverizado, las gotitas de líquido se pueden secar en una cámara secadora, a modo de ejemplo en una torre de pulverizado de tipo conocido (véase, por ejemplo, K. Maters: Spray Drying Handbook, Leonhard Hill Books, London 1972). La evaporación de disolvente se puede llevar a cabo tanto a presión normal, como también en vacío. En este caso, el calor necesario para la evaporación de disolvente se alimenta preferentemente en la cabeza de la torre a través de un gas inerte seco. Como gas de secado es apropiado sobre todo nitrógeno. No obstante, también se pueden emplear otros gases, como dióxido de carbono o aire. La temperatura de gas en la torre de secado es preferentemente mayor que la temperatura de evaporación del disolvente, y puede ascender de temperatura ambiente a 500°C. En general, ésta asciende a 100°C o más. Esta se sitúa preferentemente en el intervalo de 200°C a 300°C.

5 El gas de secado circula preferentemente junto con las gotitas de líquido a través de la torre de secado, y se succiona en la salida de la torre junto con el producto seco. La temperatura de gas en la salida de la torre depende del contenido en disolvente restante deseado del polvo. Esta puede situarse en temperatura ambiente a apenas por debajo de la temperatura de gas en la cabeza de la torre de secado. Por regla general, ésta asciende a 50°C o más, a modo de ejemplo 120°C a 170°C. En general no son necesarias temperaturas mayores que 200°C.

En general, el polvo se puede separar de la corriente gaseosa como es habitual, mediante filtros o ciclones. Para la obtención de cuerpos moldeados de POM según la invención se emplean preferentemente filtros para la separación de productos sólidos.

10 El contenido en disolvente restante de los cuerpos moldeados de POM no asciende generalmente a más de un 5 %, en especial a menos de un 2 %, sin secado subsiguiente. Para reducir de modo adicional el contenido en disolvente restante, al secado por pulverizado puede seguir un secado posterior, que puede estar combinado con un enfriamiento subsiguiente. El secado subsiguiente se puede efectuar, a modo de ejemplo, en un lecho turbulento o lecho fluidizado.

15 Tras el secado, los cuerpos moldeados contienen, referido a un 100 % en peso de todos los componentes A, B, C y D, un 0,01 a un 0,5 % en peso, preferentemente un 0,02 a un 0,3 % en peso de C, y un 0,01 a un 0,3 % en peso, preferentemente de un 0,02 a un 0,2 % en peso de D.

20 A partir de las masas de moldeo se pueden obtener cuerpos moldeados (también productos semiacabados, láminas, películas y espumas) de todo tipo. Los cuerpos moldeados se pueden emplear como chips, polvo, micropolvo, perlas, lentejas, preferentemente como granulado. Las masas de moldeo se distinguen por un contenido en formaldehído restante muy reducido, con mecánica y elaboración, así como estabilidad térmica, simultáneamente buenas. En especial se pueden aplicar cantidades muy reducidas de aditivos como revestimiento, siendo comparable, o bien mejor la eficacia como capturador de FA (mejor distribución y buena adhesión).

25 Por lo tanto, los cuerpos moldeados de tales masas de moldeo son apropiados en especial para aplicaciones como teclas, uñeros, marcos de techos corredizos, rejillas de altavoces, piezas de armadura de sanitarios, videocassetes, piezas de juguetes, cerrojos y herrajes para puertas, gatillos, elementos de sujeción, pestillos, coquillas esféricas, piezas de inserción de tanques, ruedas dentadas, elementos guía, bandas transportadores, instalaciones de transporte, válvulas de pulverizado, unidades de calentamiento en vapor para máquinas expresso, cafeteras automáticas, articulaciones, rodillos, cojinetes, rodamientos, piezas de bombas y carcasas para filtros, accionamientos de engranaje, elementos elásticos y de retención, bobinas, cilindros de desvío, piezas de engranajes, soportes pendulares.

Ejemplos

Se emplearon los siguientes componentes

Componente A/1

35 Copolímero de polioximetileno constituido por un 97,3 % en peso de trioxano y un 2,7 % en peso de butanodiolformal. El producto contenía aproximadamente un 3 % en peso de trioxano no transformado, y un 5 % en peso de fracciones inestables térmicamente. Tras degradación de las fracciones inestables térmicamente, el copolímero tenía una velocidad volumétrica de fusión de 7-8 cm³/10 min (190°C, 2,16 kg, según ISO 1133).

Componente A/2

Copolímero de POM con MVR 1,8 a 2,6 ml/10 min (190°C, 2,16 kg, según ISO 1133).

40 Componente A/3

Copolímero de POM con MVR 5,7 a 8,3 ml/10 min (190°C, 2,16 kg, según ISO 1133).

Componente B/1

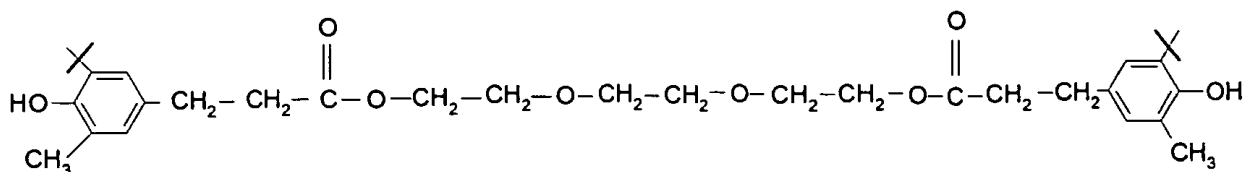
Loxiol® P 1206 de la firma Cognis (diestearato de glicerina).

Componente B/2

45 Condensado de melamina-formaldehído (MFK) según ejemplo 1 de la DE-A 25 40 207.

Componente B3

(Irganox® 245 de la firma Ciba-Geigy).



Componente B/4

5 Oligómero de poliamida con un peso molecular de aproximadamente 3000 g/mol (como regulador de peso molecular) obtenido a partir de caprolactama, hexametilendiamina, ácido adípico y ácido propiónico en ajuste a los ejemplos 5-4 de la US-A 3 960 984 ("PA-dicapped").

Componente B/5

Silicato de Mg sintético (Ambosol® de la firma PQ Frane) con las siguientes propiedades:

	Contenido en MgO	≥ 14,8 % en peso
	Contenido en SiO ₂	≥ 59 % en peso
10	Proporción SiO ₂ :MgO	2,7 mol/mol
	Densidad aparente	20 a 30 g/100 ml
	Pérdida por calcinación	< 25 % en peso

Componente B/6

Hollín (Printex® 90 de la firma Degussa AG).

15 Componente B/7

Trisilicato de magnesio.

Componente B/8

Poliuretano termoplástico con una dureza Shore A de 83 (Elastollan® B85 de Elastogran GmbH).

20 Para la obtención de masas de moldeo se mezcló el componente A) con las cantidades indicadas de componentes B) en un mezclador en seco a una temperatura de 23°C. La mezcla obtenida de este modo se introdujo en una extrusora de doble husillo con dispositivo de desgasificado (ZSK 30, o bien ZSK 53 de la firma Werner & Pfleiderer), a 230°C, se desgasificó, y la mezcla homogeneizada se exprimió a través de una tobera como barra, y se granuló, o bien se granuló bajo agua a través de una tobera en forma de esfera/lenteja.

Tabla 1

Granulado 1:		Granulado 2:
Componente A/1		Componente A/1
0,15 % en peso de B/1		0,15 % en peso de B/1
0,2 % en peso de B/2		0,2 % en peso de B/2
0,35 % en peso de B/3		0,35 % en peso de B/3
0,04 % en peso de B/4		0,04 % en peso de B/4
0,05 % en peso de B/5		0,05 % en peso de B/5
		0,25 % en peso de B/6
Granulado 3:		Granulado 4:
Componente A/2		Componente A/3
0,1 % en peso de B/1		0,3 % en peso de B/1
0,2 % en peso de B/2		0,2 % en peso de B/2
0,35 % en peso de B/3		0,35 % en peso de B/3

25

(continuación)

Granulado 1:		Granulado 2:
Componente A/1		Componente A/1
0,04 % en peso de B/4		0,04 % en peso de B/4
0,05 % en peso de B/5		0,05 % en peso de B/5
0,25 % en peso de B/6		0,1 % en peso de B/7
		12 % en peso de B/8

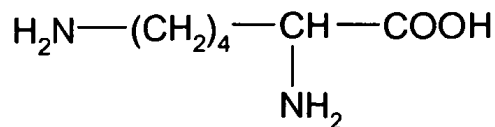
Componente C

C₃₁:

- 5 polímero de injerto constituido por
un 30,8 % en peso de PEG con M = 4000 g/mol,
un 69,2 % en peso de PVA.

Componente D/1

L-lisina



10

Componente D/2

Monohidrato de L-lisina

Pigmento E

Paliogenrot® 3911 HD (n° CAS 3049-71-6) de BASF AG

- 15 Obtención de disoluciones y revestimientos

Se disolvió un 10 % en peso de agente aglutinante C₃₁ en agua a 60 hasta 70°C.

El capturador de FA D/1 o D/2 se añadió en cantidades de un 10 % en peso, y se agitó hasta que se produjo una disolución clara. Opcionalmente se añadió un 3 % en peso de pigmento E) a la disolución.

- 20 Se añadió un 1 % en peso de esta disolución a un disco giratorio a alta velocidad en una centrifuga. La centrifuga contenía (bajo N₂) el respectivo granulado de POM, que se revistió con la disolución mediante la fuerza centrifuga. El tiempo de residencia ascendía aproximadamente a 30 s. La centrifuga siguió funcionando 5 minutos, y se extrajo el granulado. Este se secó en el horno bajo vacío a 80°C. En el granulado desecado se valoró visualmente la distribución y la adherencia. La emisión de formaldehído se determinó según VDA 275.

Según el anterior modo de proceder se emplearon los siguientes componentes:

- 25 **Ejemplo 1**

Granulado 1, C₃₁, D/2, E

Ejemplo 2

Granulado 1, C₃₁, D/1, E

Ejemplo 3

- 30 Granulado 4, C₃₁, D/2, E

Ejemplo 4

Granulado 4, C₃₁, D/1, E

Ejemplo 5

Granulado 2, C₃₁, D/2

5 **Ejemplo 6**

Granulado 2, C₃₁, D/1

Ejemplo 7

Granulado 3, C₃₁, D/2.

Ejemplo 8

10 Granulado 3, C₃₁, D/1

Los resultados de las medidas se pueden extraer de la tabla.

Tabla

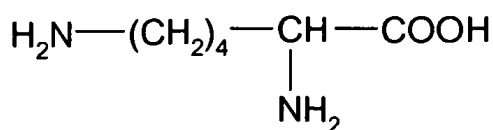
Ejemplo	Distribución	Adherencia	FA [ppm]
1	++	++	11
2	++	++	3
3	++	++	7
4	++	++	8
5	++	++	7
6	++	++	9
7	++	++	14
8	++	++	14
++ significa: muy buena + significa: buena - significa: mala			

REIVINDICACIONES

5 1.- Cuerpo moldeado de polioximetileno revestido, que contiene al menos un homo- o copolímero de polioximetileno A), así como, en caso dado, otros aditivos B), que está revestido con al menos un agente aglutinante C) y un capturador de formaldehído D) en la superficie, caracterizado porque se emplea como agente aglutinante C) al menos un polímero de injerto C₃ constituido por óxido de polialquileño C₁ y éster polivinílico C₂, y como capturador de formaldehído D) al menos un compuesto de lisina.

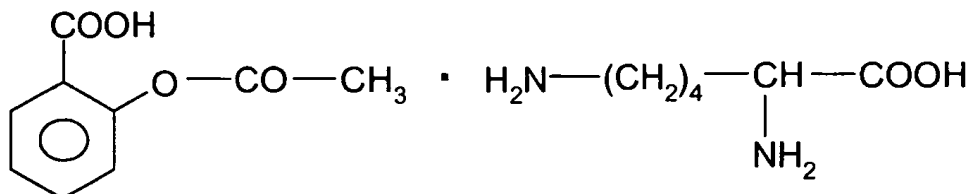
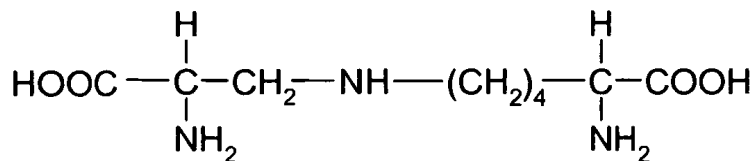
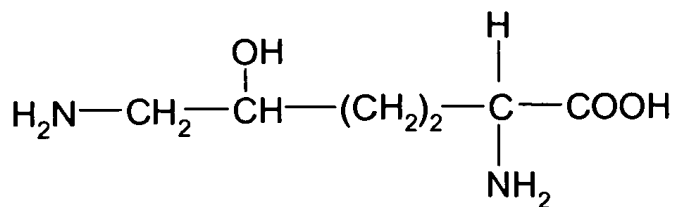
2.- Cuerpos moldeados de POM según la reivindicación 1, caracterizados porque los cuerpos moldeados están constituidos por plaquetas, granulado, polvo, micropolvo, perlas, lentejas o sus mezclas.

3.- Cuerpos moldeados de POM según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados porque como capturador de formaldehído D) se emplean compuestos de lisina de la siguiente estructura, o sus mezclas:



10

$x\text{H}_2\text{O}$ con $x = 0$ o 1 ,



15 4.- Cuerpos moldeados de POM según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque como agente aglutinante C₃ se emplea un polímero de injerto constituido por C₁ y C₂, que presenta una estructura constituida por

A) un 20 a un 70 % en peso de un óxido de polietileno hidrosoluble,

y

B) un 30 a un 80 % en peso de un componente de éster vinílico constituido por

20

B1) un 70 a un 100 % en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo, y

B2) un 0 a un 30 % en peso de otro monómero con insaturación etilénica.

5.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados de POM revestidos según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque previamente se obtiene una disolución, emulsión o dispersión a partir de los componentes C) y D), y a continuación se aplica la misma sobre los cuerpos moldeados de POM, y se seca.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se obtiene una disolución acuosa o acetónica a partir de C) y D).

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque se añade adicionalmente hasta un 10 % en peso de un pigmento E) a la disolución de C) y D).

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el revestimiento constituido por C) y D) se aplica por medio de técnica de pulverizado (spray).

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado porque el revestimiento se aplica a temperatura ambiente hasta 60°C.