



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 258**

51 Int. Cl.:
C08L 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01936420 .7**

86 Fecha de presentación : **31.05.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1309660**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2003**

54 Título: **Masa de moldeo de poli(oximetileno), que contiene un agente lubricante, su utilización y cuerpos moldeados producidos a partir de ella.**

30 Prioridad: **15.06.2000 DE 100 29 533**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

73 Titular/es: **Ticono GmbH**
An der B 43
65451 Kelsterbach, DE

72 Inventor/es: **Kurz, Klaus y**
Schleith, Oskar

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 282 258 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).

ES 2 282 258 T3

DESCRIPCIÓN

Masa de moldeo de poli(oximetileno), que contiene un agente lubricante, su utilización y cuerpos moldeados producidos a partir de ella.

5 El invento se refiere a un poli(oximetileno) modificado para ser lubricante, que contiene una mezcla de un éster alifático y de una cera polietilénica, y a su utilización.

10 Los homo- y copolímeros de poli(oximetileno) con un éster alifático incorporado, se distinguen, en el caso de un emparejamiento tribológico con materiales sintéticos o materiales metálicos, especialmente con acero, por unos coeficientes de rozamiento muy pequeños y por una pequeña abrasión. El coeficiente de rozamiento, p. ej. de un poli(oximetileno) (POM) provisto de una cera de éster, puede estar situado en un valor 40% más bajo, en comparación con el del respectivo material sin modificar.

15 Tales masas de moldeo de poli(oximetileno) son conocidas por lo general, tal como por ejemplo en los documentos de patente de los EE.UU. US 5.559.180 y de patente europea EP 589.354, donde se describen masas de moldeo de poliacetales que, entre otras cosas, pueden contener ésteres de ácidos grasos. Unas masas de moldeo, que contienen unas cantidades relativamente pequeñas de ceras polietilénicas, son conocidas por ejemplo a partir del documento EP 548.692, no habiendo sido desarrollados estos materiales para la utilización en aplicaciones tribológicas.

20 La propiedad tribológica positiva de la mezcla antes mencionada de un POM con un éster alifático, conduce no obstante a problemas durante el tratamiento de estos productos. Puesto que los fabricantes de máquinas de tratamiento, tales como extrusoras y máquinas de moldeo por inyección, utilizan para el tratamiento de la masa fundida exclusivamente husillos de acero, a causa del pequeño coeficiente de rozamiento en las zonas de introducción de estos husillos, resultan problemas de transporte. Esto, a causa del pequeño rozamiento entre un granulado y un husillo de acero, puede conducir a unos períodos de tiempo de dosificación muy largos y, por lo tanto, a unos períodos de tiempo de ciclos antieconómicos al producir las piezas moldeadas. En el caso más desfavorable, el material no es introducido de ninguna manera en el husillo.

30 Se proporciona remedio entonces por regla general mediante mezcladura en un mezclador de tambor con pequeñas cantidades de sales metálicas de un ácido carboxílico. Esto, sin embargo, en la práctica constituye un proceso con mucha dedicación de trabajo.

35 Una incorporación de estas sales metálicas en el producto es asimismo posible. Sin embargo, aquí se deben utilizar unas concentraciones manifiestamente más altas que al mezclar en un mezclador de tambor. Ellas pueden conducir en el polímero a la disminución de las propiedades mecánicas. También, con frecuencia, durante el proceso de moldeo por inyección se observan deposiciones en la herramienta y descoloraciones en las piezas terminadas.

40 A partir del documento US 6.046.141 se conoce la utilización de ceras polietilénicas oxidadas, que se emplean como aditivos con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión de masas de moldeo termoplásticas, por ejemplo sobre la base de un poli(oximetileno).

45 Por lo tanto, la misión del presente invento consiste en mejorar el comportamiento de introducción de un poli(oximetileno) modificado con un éster alifático, debiendo de reducirse mediante los aditivos la disminución de las propiedades mecánicas y debiendo mantenerse las buenas propiedades tribológicas.

El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de una masa de moldeo termoplástica que contiene como componente (A) de 40 a 99,5 partes en peso de un homo- o copolímero de poli(oximetileno),

50 como componente (B) de 0,5 a 10 partes en peso de una mezcla de agentes lubricantes, y

como componente (C) de 0 a 60 partes en peso de sustancias aditivas,

55 conteniendo la mezcla de agentes lubricantes un éster alifático y una cera polietilénica, y siendo siempre de 100 partes en peso la suma de los componentes (A), (B), y (C). Se encontró de un modo sorprendente que la mezcla entre ésteres alifáticos y ceras polietilénicas establece un compromiso entre un buen efecto lubricante, una pequeña disminución de las propiedades mecánicas y un comportamiento aceptable de introducción en las máquinas de tratamiento. Las ventajas de la mezcla son:

- 60 • Se mejora el comportamiento de introducción en las máquinas de tratamiento.
- Disminuyen con menos intensidad las propiedades mecánicas en la costura fluida del poli(oximetileno).
- 65 • El desgaste en las piezas terminadas no se modifica, dentro de la precisión de las mediciones tribológicas, cuando se comparan los resultados con los de un POM, que contiene un éster alifático sin la adición de una cera polietilénica.

ES 2 282 258 T3

El problema se pudo resolver por consiguiente mediante la utilización de una mezcla de agentes lubricantes que, junto al éster, contiene adicionalmente una cera polietilénica, siendo preferida una cera polietilénica (polar) oxidada, de alto peso molecular. Aún cuando las ceras polietilénicas son asimismo agentes lubricantes con actividad interfacial, es decir tienen también buenas propiedades lubricantes frente a un acero, no poseen el alto efecto separador que tienen los ésteres alifáticos, p. ej. las ceras de ésteres.

Como componente (A) son apropiados el homopolímero y el copolímero de poli(oximetileno) que se mencionan al comienzo. En el caso de los poli(oximetilenos) (POM), tal como se describen por ejemplo en el documento de solicitud de patente alemana DE-A 29.47.490, se trata en general de polímeros lineales sin ramificar, que por regla general contienen por lo menos 80%, de manera preferida por lo menos 90%, de unidades de oximetileno (-CH₂O-). El concepto de poli(oximetilenos) abarca en este caso tanto homopolímeros del formaldehído o de sus oligómeros cíclicos tales como trioxano o tetraoxano, como también los correspondientes copolímeros.

Los homopolímeros del formaldehído o trioxano son aquellos polímeros cuyos grupos hidroxilo finales están estabilizados químicamente contra la descomposición, de un modo conocido, p. ej. por esterificación o eterificación. Los copolímeros son polímeros de formaldehído o de sus oligómeros cíclicos, en particular trioxano, y de éteres cíclicos, acetales cíclicos y/o poliacetales lineales. Tales homo- o copolímeros de POM son de por sí conocidos para un experto en la especialidad y se describen en la bibliografía. De modo enteramente general, estos polímeros tienen por lo menos 50% en moles de unidades repetidas de -CH₂O- en la cadena principal polimérica. Los homopolímeros se preparan en general mediante polimerización de formaldehído o trioxano, preferiblemente en la presencia de apropiados catalizadores.

Dentro del marco del invento, se prefieren como componente (A) ciertos copolímeros de POM, en particular aquellos que, junto a las unidades repetidas de -CH₂O-, contienen además hasta 50, de manera preferida de 0,1 a 20, y en particular de 0,5 a 10% en moles de unidades repetidas



representando R¹ hasta R⁴, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₄ o un grupo alquilo sustituido con halógeno que tiene de 1 a 4 átomos de C y representando R⁵ -CH₂-, -CH₂O-, un grupo alquilo de C₁ a C₄ o haloalquilo de C₁ a C₄, o un correspondiente grupo oximetileno, y teniendo n un valor situado en el intervalo de 0 a 3. De manera ventajosa, estos grupos pueden ser introducidos en los copolímeros mediante apertura de los anillos de éteres cíclicos. Éteres cíclicos preferidos son los de la fórmula



teniendo R¹ a R⁵ y n los significados arriba mencionados. Solamente a modo de ejemplo se han de mencionar óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,3-butileno, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano y 1,3-dioxepano como éteres cíclicos, así como oligo- o poliformales tales como un poli(dioxolano) o poli(dioxepano) como comonómeros. Son especialmente ventajosos unos copolímeros a base de 99,5-95% en moles de trioxano y de 0,5 a 5% en moles de uno de los comonómeros arriba mencionados.

Como componente (A) son apropiados asimismo unos terpolímeros de oximetileno, que se preparan por ejemplo mediante reacción de trioxano, de uno de los éteres cíclicos precedentemente descritos y de un tercer monómero, preferiblemente un compuesto bifuncional de la fórmula



siendo Z un enlace químico, -O- o -ORO- (R = alquileo de C₁ a C₈ o cicloalquileo de C₂ a C₈).

Monómeros preferidos de este tipo son etilen-diglicidol, diglicidil-éter y diéteres a base de glicidilos y formaldehído, dioxano o trioxano en la relación molar 2:1 así como diéteres a base de 2 moles de un compuesto glicídico y

ES 2 282 258 T3

1 mol de un diol alifático con 2 a 8 átomos de C, tal como por ejemplo los éteres diglicídicos de etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, ciclobutano-1,3-diol, 1,2-propanodiol y ciclohexano-1,4-diol, por mencionar sólo algunos ejemplos.

5 Son conocidos para un experto en la especialidad y se describen en la bibliografía procedimientos para la preparación de los homo- y copolímeros de POM precedentemente descritos.

Los preferidos copolímeros de POM tienen unos puntos de fusión de por lo menos 150°C y unos pesos moleculares (valor de la media ponderada) M_w , situados en el intervalo de 5.000 a 200.000, de manera preferida de 7.000 a 150.000. Se prefieren especialmente los polímeros de POM estabilizados en grupos extremos, que junto a los extremos de las cadenas tienen enlaces C-C. Los polímeros de POM empleados tienen en general un índice de fusión (valor de MVR a 190/2,16) de 2 a 50 cm³/10 min (norma ISO 1133).

Como mezcla de agentes lubricantes (B), la masa de moldeo conforme al invento contiene una mezcla de por lo menos un éster alifático y de por lo menos una cera polietilénica. De manera preferida, la masa de moldeo conforme al invento contiene de 1 a 3 partes en peso de la mezcla de agentes lubricantes (B). De manera preferida, la mezcla de agentes lubricantes (B) se compone de un éster alifático y de una cera polietilénica en la relación de 1 a 2 partes en peso. Los ésteres alifáticos pueden ser por ejemplo: ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados, de manera preferida los que contienen de 10-100 átomos de carbono; se prefieren especialmente ceras de ésteres, estearato de estearilo, behenato de behenilo, estearato de isoestearilo, monoestearato de glicerol, monoisoestearato de glicerol, diestearato de glicerol, tetraestearato de pentaeritritol, tetrabenato de pentaeritritol, ésteres de ácidos montánicos y ésteres de ácidos montánicos parcialmente saponificados. Se pueden emplear también mezclas de diferentes ésteres en unas relaciones arbitrarias de mezcladura.

25 Como ceras polietilénicas se pueden utilizar unas ceras con una densidad de 0,92 a 0,98 g/cm³ y con un punto de goteo de 100 a 145°C, así como con un coeficiente de viscosidad a 140°C de 100 a 100.000 mPa·s. También en este caso se pueden utilizar mezclas en una relación arbitraria.

De manera preferida, como ceras polietilénicas se utilizan ceras polietilénicas oxidadas.

30 La cera polietilénica oxidada preferida es una cera polar, de alto peso molecular, y posee por lo general un índice de ácido de 5 a 60 mg de KOH/g, de manera ventajosa de 5 a 50 mg de KOH/g, en particular de 5 a 25 mg de KOH/g, y una viscosidad de 3.000 a 100.000 mPa·s a 140°C.

35 La particularidad de la cera polietilénica oxidada la constituyen los grupos funcionales, unidos a las superficies con oxígeno. Ellos se producen deliberadamente mediante un tratamiento posterior por oxidación. Mediante el tratamiento posterior por oxidación de la cera polietilénica, se mejora la afinidad con el POM. En la comparación con otras ceras polietilénicas, el alargamiento (la dilatación) en la costura fluida disminuye con menos intensidad y se hace menor la abrasión durante el proceso de lubricación. Esta ventaja adicional es conocida también a partir del documento EP 0.905.190. Se describen agentes lubricantes, que son apropiados para su utilización en la mezcla conforme al invento de agentes lubricantes, también en la obra de Gächter/Müller, "Taschenbuch der Kunststoff-Additive" [Libro de bolsillo de los aditivos para materiales sintéticos], 3ª edición, editorial Carl Hanser Munich/Viena 1994, páginas 478-504, a la que se hace referencia.

45 Las sustancias aditivas (C) pueden ser agentes coadyuvantes de tratamiento, materiales de carga, de refuerzo y/o sustancias lubricantes poliméricas; como ejemplos se han de mencionar, por ejemplo, agentes captadores de formaldehído, captadores de ácidos, antioxidantes, estabilizadores frente a los rayos UV (ultravioletas), mediadores de adherencia, agentes de nucleación y agentes coadyuvantes del desmoldeo, o también fibras de carbono, fibras de aramidas, fibras de vidrio, esferas de vidrio, carbonato de calcio, wollastonita, dióxido de silicio y sustancias lubricantes adicionales así como sus mezclas, pero sin limitar el alcance a los mencionados ejemplos. Sustancias lubricantes adicionales son, por ejemplo, un polietileno de peso molecular ultraalto (PE-UHMW), un poli-(tetrafluoroetileno) (PTFE) y un copolímero de injerto, que es un producto de una reacción de injerto a partir de un polímero de olefina y de un copolímero de acrilonitrilo y estireno, o de mezclas de los mismos. Los componentes (A) hasta (C) se complementan en tal caso siempre hasta 100 partes en peso. El poli(oximetileno) modificado para ser lubricante, conforme al invento, se distingue por una elaborabilidad mejorada, y la resistencia mecánica de las costuras de unión se aumenta en comparación con la de un POM que solamente ha sido modificado con ésteres alifáticos en una concentración comparable. Se conserva ampliamente el buen comportamiento de rozamiento y desgaste. El material es apropiado para la producción de piezas moldeadas - de cualquier tipo. Como partícipes en la lubricación con relación a materiales metálicos, especialmente con relación a un acero, pero también con relación a materiales sintéticos más duros, tales como un poli-(tereftalato de butileno), son de especial utilidad las propiedades tribológicas del material. Los siguientes Ejemplos deben explicar a un experto en la especialidad las ventajas del presente invento.

Ejemplos

65 Para el Ejemplo comparativo A y los Ejemplos 1-4 conformes al invento se utilizó un copolímero de trioxano y dioxolano con un índice volumétrico de fusión MVR a 190/2,16 de 8 cm³/10min. El copolímero se mezcló con los aditivos que se exponen en la Tabla 1.

ES 2 282 258 T3

TABLA 1

Componentes de recetas en partes en peso	Ejemplo A Comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Copolímero de POM	98	98	98	98	98
Cera de éster	2	1,2	1,0	0,8	0,6
Cera de PE oxidada	-	0,8	1,0	1,2	1,4

El copolímero de POM con los respectivos aditivos se mezcló en un mezclador de fluidos de movimiento rápido, Diosna V 100 (de la entidad Dierks u. Söhne, Osnabrück, República Federal Alemana) y en una extrusora de doble husillo ZE 25 x 33 D (de la entidad Berstorff, Hannover, República Federal Alemana) se fundió a una temperatura de la masa de 200°C y a continuación se granuló. El granulado se secó durante ocho horas a 120°C y a continuación se moldeó por inyección a la forma de cuerpos de probeta para ensayos mecánicos y tribológicos. Como máquina de moldeo por inyección sirvió la del tipo KM 90/210 B (de la entidad Krauss Maffei, Munich, República Federal Alemana). Las condiciones de tratamiento se escogieron de acuerdo con las recomendaciones de la norma ISO 9988-2, norma de sustancias para POM.

Mediciones

Propiedades reológicas

MVR 190/2,16 según la norma ISO 1133.

Propiedades mecánicas

Ensayo de tracción de acuerdo de acuerdo con la norma ISO 527 partes 1 y 2.

Mediciones del desgaste

La abrasión se midió en un árbol para evaluación del desgaste -es decir un árbol rotatorio sobre el que se comprimen cuerpos de probeta cilíndricos con un diámetro de 12 mm a base del material que se ha de ensayar-. El volumen desgastado se determina en función del tiempo. El principio de ensayo corresponde, de acuerdo con la norma ISO/DIS 7148-2, al principio de "pin on ring" [espiga sobre anillo].

Condiciones de ensayo:

Material del árbol	acero
Diámetro del árbol	65 mm
Profundidad de asperezas RZ	aproximadamente 0,8 μ m
Carga	3,1 N
Velocidad de deslizamiento	136 m/min
Duración del ensayo	60 h

Determinación del coeficiente de rozamiento

La determinación del coeficiente de rozamiento se llevó a cabo en un banco de pruebas con movimiento oscilante. Sobre una placa que se mueve en vaivén, producida a base del material que se ha de ensayar, se comprime una esfera con una fuerza normal definida. La placa intenta desplazar mediante el rozamiento a la bola, que está colgada de unos resortes planos. La fuerza de rozamiento, medida con captadores inductivos, dividida por la fuerza normal, proporciona el coeficiente de rozamiento.

Condiciones de los ensayos:

- Cuerpo de probeta a) esfera de acero 12,7 mm de \varnothing
- Cuerpo de probeta b) placa de 20x10x4 mm.

Los resultados de las mediciones se exponen en la Tabla 2.

ES 2 282 258 T3

TABLA 2

Característica	Ejemplo A comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
MVR 190/2,16 [cm ³ /10 min]	8,6	8,5	8,6	8,7	8,7
Período de tiempo de dosificación en la máquina de moldeo por inyección [s]	*)	32	31,2	28,8	27,9
Resistencia mecánica de la costura de unión [Mpa]	47,5	59	59	60	61
Alargamiento de rotura junto a la costura de unión [%]	3,8	7,0	7,0	7,8	9,2
Volumen desgastado [mm ³]	0,62	0,68	0,71	0,71	0,77
Coefficiente de rozamiento	0,19	0,24	0,24	0,27	0,3
*) el material no se pudo elaborar sin ningún tratamiento previo (mezcladura en un mezclador de tambor de 0,1 % de estearato de magnesio)					

Los Ejemplos muestran que en los casos de las mezclas de una cera de éster con una cera polietilénica oxidada (recetas 1-4), en comparación con una cera de éster a solas (receta A), se mejora el comportamiento de introducción en la máquina de moldeo por inyección, es decir se reduce el período de tiempo de adición dosificada con un contenido creciente de una cera polietilénica oxidada. Adicionalmente, se observa un aumento de la resistencia de las costuras de unión. El volumen desgastado en los casos de las mediciones tribológicas permanece ampliamente igual dentro del marco de la precisión de las mediciones.

A partir de los Ejemplos 1-4 se puede deducir también, sin embargo, que el coeficiente de rozamiento aumenta con un contenido creciente de una cera polietilénica. Para los casos de aplicaciones, en las cuales se necesita un coeficiente de rozamiento lo más pequeño que sea posible, ha de adaptarse cuidadosamente, por lo tanto, la mezcla de agentes lubricantes, de una cera de éster y de una cera polietilénica.

ES 2 282 258 T3

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo termoplástica que contiene
- 5 un componente (A) a base de 40 a 99,5 partes en peso de un homo- o copolímero de poli(oximetileno),
un componente (B) a base de 0,5 a 10 partes en peso de una mezcla de agentes lubricantes,
10 un componente (C) a base de 0 a 60 partes en peso de sustancias aditivas,
conteniendo la mezcla de agentes lubricantes un éster alifático de un ácido carboxílico con 10 a 100 átomos de carbono y una cera polietilénica, y siendo siempre de 100 partes en peso la suma de los componentes (A), (B) y (C).
- 15 2. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, componiéndose la mezcla de agentes lubricantes, componente (B), de un éster alifático y de una cera polietilénica en la relación de 1 por 100 a 100 por 1 partes en peso.
3. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, componiéndose la mezcla de agentes lubricantes, componente (B), de un éster alifático y de una cera polietilénica en una relación de 1 por 2 partes en peso.
- 20 4. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, conteniendo la masa de moldeo de 1 a 3 partes en peso de la mezcla de agentes lubricantes, componente (B).
5. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, componiéndose la mezcla de agentes lubricantes de una cera de éster y de una cera polietilénica de alto peso molecular con un índice de ácido de 5 a 60 mg de KOH/g y con una viscosidad de 3.000 a 100.000 mPa*s a una temperatura de 140°C.
- 25 6. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, empleándose como cera polietilénica una cera polietilénica oxidada.
- 30 7. Masa de moldeo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, estando seleccionado el componente (C) a partir de uno o varios de los materiales de carga greda, talco, wollastonita, mica, óxido de zinc, dióxido de silicio, de los materiales de refuerzo fibras de vidrio, fibras de aramiditas, fibras de carbono y/o fibras orgánicas de alto módulo, y/o de las sustancias lubricantes poliméricas un poli(tetrafluoroetileno) en forma de polvo y/o de fibras, un polietileno UHMW, polímeros de injerto obtenidos a partir de la reacción de injerto de un polietileno y de un copolímero de acrilonitrilo y estireno (SAN).
- 35 8. Utilización de la masa de moldeo termoplástica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de cuerpos moldeados y láminas.
- 40 9. Utilización de la masa de moldeo termoplástica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, para la producción de una pieza moldeada que se emplea como partícipe en la lubricación con respecto a materiales metálicos o materiales sintéticos más duros.
- 45 10. Cuerpo moldeado producido a partir de una masa de moldeo termoplástica de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.

50

55

60

65