



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 796**

51 Int. Cl.:
C08L 59/00 (2006.01)
C08K 5/3445 (2006.01)
C08L 59/02 (2006.01)
C08L 59/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04256195 .1**
86 Fecha de presentación : **07.10.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1522554**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2005**

54 Título: **Composición de resina de poliacetal y artículo moldeado de la misma.**

30 Prioridad: **07.10.2003 JP 2003-348765**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Polyplastics Co., Ltd.**
18-1, Konan 2-chome
Minato-ku, Tokyo 108-8280, JP

72 Inventor/es: **Harashina, Hatsuhiro y**
Kurita, Hayato

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

ES 2 271 796 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 poliactal y artículo moldeado de la misma.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliactal que tiene procesabilidad y estabilidad excelentes y que está inhibida eficazmente contra la emisión (o generación) de formaldehído, a un proceso de producción de la misma, y a artículos conformados o moldeados formados a partir de la composición de resina.

10 **Antecedentes de la invención**

Una resina de poliactal es inestable en una atmósfera oxidante a una temperatura elevada o en un ambiente ácido o alcalino debido a su estructura química. Por esta razón, la necesidad que tiene que satisfacerse para una resina de poliactal es la de asegurar una alta estabilidad térmica y emisión (o generación) mínima de formaldehído en el curso de su procesamiento y por los artículos conformados. En el caso de tener baja estabilidad térmica, un polímero de una resina de poliactal se descompone o se separa por calentamiento durante un paso de procesamiento tal como extrusión o moldeo, como resultado de lo cual ocurre formación o generación de una depósitos en un molde (depósito de molde), y la moldeabilidad, las propiedades mecánicas y otras se deterioran. El formaldehído generado por la descomposición o separación de una resina de poliactal es químicamente activo y fácil de oxidarse a ácido fórmico, afectando con ello desfavorablemente a la resistencia térmica de la resina. Cuando la resina se utiliza como aparatos eléctricos o electrónicos, el formaldehído generado por la resina causa corrosión de los contactos metálicos o la alteración de su color debido a depósitos orgánicos, dando como resultado errores de los contactos. Adicionalmente, el formaldehído como tal contamina el ambiente de trabajo para el ensamblaje de piezas y la ecología en el campo de uso de los productos finales.

Por esta razón, con objeto de estabilizar una resina de poliactal, se ha utilizado un antioxidante u otro estabilizador. Como el antioxidante añadido a la resina de poliactal, se han dado a conocer un compuesto de la serie de los fenoles (fenólico) que presenta impedimento estérico (fenol impedido), un compuesto amínico que presenta impedimento estérico (amina impedida), y otros. Como otros estabilizadores, se han utilizado melamina, una poliamida, un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo y otros. Además, se utilizan generalmente antioxidantes en combinación con otros estabilizadores. Sin embargo, es difícil reducir la cantidad de emisión (o generación) de formaldehído, en particular la cantidad de formaldehído emitida (o generada) por un artículo conformado, cuando se utilizan dicho o dichos aditivos y una resina de poliactal que tiene una calidad de formaldehído general.

Adicionalmente, con vistas a la resolución de los problemas anteriores, se han dado a conocer diversas composiciones de resinas de poliactal para reducir la cantidad de emisión de formaldehído. Por ejemplo, se han descrito las composiciones siguientes: (1) una composición de resina de poliactal que comprende una resina de poliactal y un compuesto de glioxidiureido [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 182928/1998 (JP-10-182928A)]; (2) una composición de resina de poliactal que comprende una resina de poliactal y un compuesto cíclico que contiene nitrógeno (glicociamidina o un derivado de la misma, tal como creatinina) [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 335518/1999 (JP-11-335518A)]; (3) una composición de resina de poliactal que comprende una resina de poliactal, al menos un estabilizador de procesamiento seleccionado del grupo constituido por un polialquilenglicol, un éster de ácido graso, una amida de ácido graso y una sal metálica de un ácido graso, y al menos un inhibidor seleccionado del grupo constituido por urea o un derivado de la misma y un derivado de amidina [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 26704/2000 (JP-2000-6704A)]; (4) una composición de resina de poliactal que comprende una resina de poliactal, un polímero núcleo-envoltura que tiene un polímero blando como núcleo y un polímero duro como envoltura, y al menos un inhibidor seleccionado del grupo constituido por urea o un derivado de la misma y un derivado de amidina [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 26705/2000 (JP-2000-26705A)]; (5) una composición de resina de poliactal en la cual coexisten una resina de poliactal constituida por partículas, y un inhibidor que comprende al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo seleccionado del grupo constituido por un compuesto de urea y un compuesto de amidina [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 44769/2000 (JP-2000-44769A)]; (6) una composición de resina de poliactal que comprende una resina de poliactal y un compuesto que contiene grupo carboxilo que tiene un pKa no inferior a 3,6 [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 239484/2000 (JP-2000-239484A)]; (7) una composición de resina de poliactal que comprende una resina de poliactal, una resina ionómera, y al menos un inhibidor seleccionado del grupo constituido por urea o un derivado de la misma y un derivado de amidina [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 239485/2000 (JP-2000-239485A)]; (8) una composición de resina de la serie de los poliactales y una resina fenólica modificada (un producto condensado de un compuesto fenólico, un compuesto que contiene nitrógeno básico y un compuesto aldehídico) [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 212384/2002 (JP-2002-212384A)]; (9) una composición de resina de poliactal que comprende una resina de poliactal, un compuesto de la serie de los fenoles impedidos, un espiro-compuesto que tiene un anillo de triazina, y al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un estabilizador de procesamiento y un estabilizador térmico [Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 113289/2003 (JP-2003-113289A)]; y otros.

El documento EP 0 955 337 A1 da a conocer una composición de resina de poliactal que contiene aproximadamente 0,01-10 partes en peso de un compuesto de glioxildiureido por 100 partes en peso de resina de poliactal.

ES 2 271 796 T3

Sin embargo, incluso en el caso de la utilización de estas composiciones de resina de poliactal descritas en estos documentos, es difícil reducir notablemente la cantidad de emisión de formaldehído, en particular la cantidad de formaldehído emitida (o generada) por un artículo conformado.

5 Sumario de la invención

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de resina de poliactal adecuada para inhibir la emisión de formaldehído a un nivel extremadamente bajo, y un proceso para producir la misma, así como un artículo conformado (o moldeado) a partir de la misma.

10

Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición de resina de poliactal adaptada para inhibir la emisión de formaldehído significativamente incluso en condiciones severas y suprimir la deposición de uno o más productos de descomposición o uno o más aditivos sobre un molde (depósitos de molde) y la eflorescencia o exudación de producto(s) de descomposición o aditivo(s) de la resina por un artículo conformado (propiedad de eflorescencia), y un proceso para producir la misma, así como un artículo conformado (o moldeado) de aquélla.

15

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar una composición de resina de poliactal adaptada para inhibir significativamente la emisión de formaldehído, y, adicionalmente, mejorada en una propiedad tal como la resistencia a la intemperie (luz) o la resistencia al impacto, y un proceso para producir la misma, así como un artículo conformado (o moldeado) a partir de aquélla.

20

Los autores de la presente invención realizaron investigaciones sistemáticas acerca de la adición de un inhibidor de la emisión de formaldehído a copolímeros de poliactal que tienen diversos índices de formaldehído para lograr los objetos anteriores y descubrieron finalmente que una resina de poliactal era inhibida significativamente contra la emisión de formaldehído por utilización de un copolímero de poliactal que tiene un índice específico de emisión de formaldehído y un inhibidor específico de la emisión de formaldehído en combinación.

25

Más específicamente, en el caso de utilización de un copolímero de poliactal que tiene una calidad de formaldehído convencional y un inhibidor de la emisión de formaldehído, el formaldehído es atrapado por una reacción con el inhibidor de la emisión de formaldehído. Sin embargo, se ha demostrado que está presente formaldehído libre y el formaldehído se desprende del producto de reacción del formaldehído atrapado por el inhibidor de la emisión de formaldehído, generado en un proceso de extrusión y conformación (o moldeo) (es decir, ocurre la reacción inversa), y como resultado, que un artículo moldeado formado a partir de la composición está incrementado en la cantidad de emisión de formaldehído en comparación con un artículo moldeado formado por una composición que no contiene agente de atrapamiento de formaldehído alguno, lejos de estar reducido en la cantidad de emisión de formaldehído. Los autores de la presente invención realizaron estudios intensivos para lograr los objetos anteriores y encontraron finalmente que un uso combinado de un copolímero de poliactal que tiene un índice específico de formaldehído excelente y un inhibidor de la emisión de formaldehído reduce drásticamente la cantidad de formaldehído libre que queda en la resina sin atrapar, reduce la contribución de la reacción de eliminación de formaldehído atrapado por el inhibidor de la emisión de formaldehído, y reduce significativamente la cantidad de formaldehído emitida por el artículo conformado. La presente invención se ha completado sobre la base de los descubrimientos que anteceden.

30

35

40

Es decir, la composición de resina de poliactal de la presente invención comprende un copolímero de poliactal y un inhibidor de la emisión de formaldehído. El copolímero de poliactal tiene un grupo hemiformal terminal en una proporción no mayor que 1 mmol/kg, un grupo formilo terminal en proporción no mayor que 2 mmol/kg, y un índice de fluidez de 0,1 a 100 g/10 min. La relación molar del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal puede ser aproximadamente 100/0 a 5/95. Además, en el copolímero de poliactal, la cantidad de un grupo terminal inestable no puede ser mayor que 0,5% en peso. El copolímero de poliactal típico puede incluir un copolímero de poliactal que tenga una proporción del grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,8 mmol/kg, el grupo formilo terminal en una proporción de 0 a 1,5 mmol/kg, la relación molar del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal de 100/0 a 10/90, el grupo terminal inestable en una proporción de 0,01 a 0,4% en peso, y el índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min. El copolímero de poliactal preferido puede incluir un copolímero de poliactal que tiene un contenido de grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,6 mmol/kg, el grupo formilo terminal de 0 a 1,0 mmol/kg, la relación molar del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal de 90/10 a 15/85, el grupo terminal inestable de 0,01 a 0,3% en peso, y el índice de fluidez de 0,5 a 60 g/10 min. El copolímero de poliactal más preferido puede incluir un copolímero de poliactal que tiene el grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,5 mmol/kg, el grupo formilo terminal de 0 a 0,8 mmol/kg, la relación molar del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal de 85/15 a 15/85, el grupo terminal inestable de 0,01 a 0,25% en peso, y el índice de fluidez de 1,0 a 50 g/10 min.

60

El inhibidor de la emisión de formaldehído puede comprender al menos un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo y seleccionado del grupo constituido por un compuesto que contiene nitrógeno básico, un compuesto que contiene un grupo metileno activo, y un compuesto polifenólico, y en particular puede comprender al menos un compuesto que contiene nitrógeno básico seleccionado del grupo constituido por un compuesto de aminotriazina (o compuesto de la serie de las aminotriazinas), un compuesto de guanidina (o un compuesto de la serie de las guanidinas), un compuesto de urea (o compuesto de la serie de las ureas), un compuesto de hidrazina (o compuesto de la serie de las hidrazinas), un compuesto de aminoácido (o compuesto de la serie de los aminoácidos), un compuesto de amino-alcohol (o compuesto de la serie de los amino-alcoholes), un compuesto imida (o compuesto de la serie de las

65

ES 2 271 796 T3

imidadas), y un compuesto amida (o compuesto de la serie de las amidadas). Preferiblemente, el inhibidor de la emisión de formaldehído puede comprender al menos un compuesto que contiene nitrógeno básico seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de las guanaminas, un compuesto de urea lineal, un compuesto de urea cíclico, un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos, un α -, β -, γ -, o δ -aminoácido, una resina de las series de las poliamidas, y una resina de la serie de las amidadas de ácido poli(met)acrílico (o una resina de la serie de las poli(met)acrilamidadas). Además, el inhibidor de la emisión de formaldehído puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de las guanaminas, un compuesto de urea lineal, un compuesto de urea cíclico, y un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos; y al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por una resina de la serie de las poliamidas y una resina de la serie de las amidadas de ácidos poli(met)acrílicos. La proporción del inhibidor de la emisión de formaldehído es aproximadamente 0,001 a 20 partes en peso con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetato.

La composición de resina de poliacetato de la presente invención puede comprender adicionalmente al menos un estabilizador seleccionado del grupo constituido por un antioxidante, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, y un estabilizador resistente a la intemperie. Por ejemplo, el antioxidante puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de los fenoles impedidos y un compuesto de la serie de las aminas impedidas. El estabilizador de procesamiento puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un ácido graso de cadena larga o un derivado del mismo (v.g., un éster de ácido graso, y una amida de ácido graso), un polioxialquilen-glicol, y un compuesto de la serie de las siliconas. El estabilizador térmico puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de las fosfinas, un ácido carboxílico orgánico o una sal metálica del mismo, un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, una hidrotalcita, y una zeolita. El estabilizador resistente a la intemperie puede comprender al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de los benzotriazoles, un compuesto de la serie de las benzofenonas, un compuesto de la serie aromática de los benzoatos, un compuesto de la serie de los ciano-acrilatos, un compuesto de la serie de las anilidas oxálicas, un compuesto de la serie de las hidroxifenil-1,3,5-triazinas, y un compuesto de la serie de las aminas impedidas.

Incidentalmente, el copolímero de poliacetato puede ser un copolímero que contiene al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto que contiene nitrógeno básico, un compuesto de la serie de los fenoles impedidos, un compuesto de la serie de las aminas impedidas, un estabilizador de procesamiento, y un estabilizador térmico.

La composición de resina de poliacetato representativa de la presente invención incluye una composición de resina que comprende

el copolímero de poliacetato que tiene el grupo hemiformal terminal en una proporción no mayor que 0,8 mmol/kg (preferiblemente no mayor que 0,6 mmol/kg, y más preferiblemente no mayor que 0,5 mmol/kg), el grupo formilo terminal en una proporción no mayor que 1,5 mmol/kg (preferiblemente no mayor que 1,0 mmol/kg, y más preferiblemente no mayor que 0,8 mmol/kg), el grupo terminal inestable en una proporción no mayor que 0,4% en peso (preferiblemente no mayor que 0,3% en peso, y más preferiblemente no mayor que 0,25 en peso) y el índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min (preferiblemente 1,0 a 60 g/10 min, y más preferiblemente 1,0 a 50 g/10 min),

un inhibidor de la emisión de formaldehído,

un compuesto de la serie de los fenoles impedidos y/o un compuesto de la serie de las aminas impedidas,

un estabilizador de procesamiento, y

un estabilizador térmico, y

en donde, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetato, la proporción del inhibidor de la emisión de formaldehído es 0,01 a 10 partes en peso (preferiblemente 0,02 a 5 partes en peso, y más preferiblemente 0,02 a 2 partes en peso), la proporción del compuesto de la serie de los fenoles impedidos y/o el compuesto de serie de las aminas impedidas es 0,005 a 3 partes en peso (preferiblemente 0,01 a 2 partes en peso), la proporción del estabilizador de procesamiento es 0,01 a 5 partes en peso (preferiblemente 0,03 a 3 partes en peso) y la proporción del estabilizador térmico es 0,001 a 5 partes en peso (preferiblemente 0,01 a 2 partes en peso).

La composición de la resina de poliacetato de la presente invención puede comprender adicionalmente al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un mejorador de la resistencia al impacto o un agente reductor del brillo (v.g., al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un poliéster termoplástico, un poliuretano termoplástico, y un polímero núcleo-envoltura acrílico), un agente para mejorar la propiedad de deslizamiento (mejorador del deslizamiento) (v.g., al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un polímero olefínico, una resina de la serie de las siliconas, y una resina que contiene flúor), un agente colorante, y una carga.

Incidentalmente, en la composición de resina de poliacetato, puede coexistir un pelet del copolímero de poliacetato con el inhibidor de la emisión de formaldehído o una mezcla madre que contiene el inhibidor de la emisión de formaldehído.

La composición de resina de poliactal de la presente invención puede producirse por mezcla del copolímero de poliactal con un inhibidor de la emisión de formaldehído. Por ejemplo, la composición de resina de poliactal puede producirse por (i) un proceso que comprende mezclar en fusión el copolímero de poliactal y el inhibidor de la emisión de formaldehído por utilización de un extrusor que tiene una abertura de escape, y en el proceso de mezcla en fusión, al menos un adyuvante de procesamiento seleccionado del grupo constituido por agua y un alcohol se añade a la mezcla y se deja salir un componente volátil por la abertura de escape; (ii) un proceso que comprende mezclar en fusión el copolímero de poliactal y el inhibidor de la emisión de formaldehído por utilización de un extrusor que tiene una abertura de escape, y en la etapa de mezcla de fusión, parte o la totalidad del inhibidor de la emisión de formaldehído se alimenta a la parte media del extrusor; y (iii) un proceso que comprende mezclar en fusión (o amasar en fusión) el copolímero de poliactal y al menos un inhibidor de la emisión de formaldehído seleccionado del grupo constituido por un compuesto de urea y un compuesto de la serie de las hidrazidas por utilización de un extrusor, y en donde el tiempo de mezcla en fusión (o tiempo de amasado en fusión) no es mayor que 300 segundos.

La presente invención incluye un artículo conformado de una resina de poliactal formada a partir de en la composición de la resina de poliactal (por ejemplo, al menos un artículo seleccionado del grupo constituido por una pieza de automóvil, una pieza de un dispositivo eléctrico o electrónico, una pieza arquitectónica o una pieza de oleoducto, una parte de un utensilio doméstico o de un artículo cosmético, y una pieza de un dispositivo médico). El artículo conformado de la resina de poliactal de la presente invención minimiza la emisión de formaldehído. Por ejemplo, (1) la emisión de formaldehído por el artículo conformado que se mantiene en un espacio cerrado durante 24 horas a una temperatura de 80°C no es mayor que 0,1 μg (particularmente 0,005 a 0,09 μg) por cm^2 de la superficie del artículo, y/o (2) la emisión de formaldehído por el artículo conformado que se mantiene en un espacio cerrado durante 3 horas a una temperatura de 60°C en condiciones saturadas de humedad no es mayor que 0,2 μg (particularmente 0,005 a 0,1 μg) por cm^2 de la superficie del artículo conformado.

25 Descripción detallada de la invención

La composición de resina de la presente invención comprende un copolímero de poliactal que tiene una característica de polímero representada por un índice específico, y un inhibidor de la emisión de formaldehído (al que se hace referencia en lo sucesivo simplemente como inhibidor).

30 *Copolímero de poliactal*

El copolímero de poliactal utilizado en la presente invención tiene los 3 índices siguientes en una proporción específica: la cantidad de un grupo hemiformal terminal, la cantidad de un grupo formilo terminal, y el índice de fluidez (o tasa de flujo en fusión). Incidentalmente, en la memoria descriptiva, el término "grupo hemiformal terminal" significa un grupo hidroximetoxi (-OCH₂OH) localizado en un extremo (o una cadena lateral) de un copolímero de poliactal, y es idéntico al término "grupo hemiacetal terminal".

La cantidad del grupo hemiformal terminal no es mayor que 1 mmol (v.g., aproximadamente 0,01 a 1 mmol), preferiblemente no mayor que 0,8 mmol (v.g., aproximadamente 0,05 a 0,8 mmol), más preferiblemente no mayor que 0,6 mmol (v.g., aproximadamente 0,05 a 0,6 mmol) y particularmente no mayor que 0,5 mmol (v.g., aproximadamente 0,05 a 0,5 mmol), con relación a 1 kg del copolímero de poliactal. Incidentalmente, la cantidad del grupo hemiformal terminal puede determinarse por regla general por una medida ¹H-NMR, y determinarse cuantitativamente utilizando un método descrito en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 11143/2001 (JP-2001-11143A), u otros.

La cantidad del grupo formilo terminal no es mayor que 2 mmol (v.g., aproximadamente 0 a 2 mmol), preferiblemente no mayor que 1,5 mmol (v.g., aproximadamente 0 a 1,5 mmol), más preferiblemente no mayor que 1,0 mmol (v.g., aproximadamente 0 a 1,0 mmol) y particularmente no mayor que 0,8 mmol (v.g., aproximadamente 0 a 0,8 mmol), con relación a 1 kg del copolímero de poliactal. Incidentalmente, la cantidad del grupo formilo terminal (HCO-) puede determinarse como una cantidad de un grupo formiloxi terminal (HCOO-) por una medida ¹H-NMR como en el caso del grupo hemiformal terminal, y determinarse cuantitativamente de modo simultáneo con la del grupo hemiformal terminal utilizando un método descrito en la Patente Japonesa Expuesta al Público No. 11143/2001 (JP-2001-11143A), u otros.

La proporción (relación molar) del grupo hemiacetal terminal con relación al grupo formilo terminal (es decir, la proporción de la cantidad del grupo hemiacetal terminal con relación a la del grupo formilo terminal) [el primero/el último] es aproximadamente 100/0 a 5/95, con preferencia aproximadamente 100/0 a 10/90, de modo más preferible aproximadamente 90/10 a 15/85 y en particular aproximadamente 85/15 a 15/85, en muchos casos.

El índice de fluidez (tasa de flujo en fusión) es, por ejemplo, aproximadamente 0,1 a 100 g/10 min, con preferencia aproximadamente 0,5 a 80 g/10 min, y de modo más preferible aproximadamente 1,0 a 60 g/10 min (en particular, aproximadamente 1,0 a 50 g/10 min).

El copolímero de poliactal puede tener un valor comprendido en el intervalo específico en al menos los 3 índices anteriores, y puede tener adicionalmente una cantidad específica en el contenido de un grupo terminal inestable. La cantidad del grupo terminal inestable no es mayor que 0,5% en peso, v.g. aproximadamente 0,01 a 0,5% en peso), con preferencia no mayor que 0,4% en peso (v.g., aproximadamente 0,01 a 0,4% en peso), más preferiblemente no

ES 2 271 796 T3

mayor que 0,3% en peso (v.g., aproximadamente 0,01 a 0,3% en peso) y particularmente no mayor que 0,25% en peso (v.g., aproximadamente 0,01 a 0,25% en peso), con relación a la cantidad total del copolímero de poliactal. Incidentalmente, la cantidad del grupo terminal inestable es un índice relacionado con la calidad del polímero, y se representa como el porcentaje (% en peso) con relación a un copolímero basado en poliactal de la manera siguiente:

5 se pone 1 g del copolímero de poliactal y 100 ml de solución acuosa de metanol al 50% (en volumen) que contiene 0,5% (en volumen) de hidróxido de amonio en un recipiente hermético a la presión y hermético al aire; se trata térmicamente la solución mezcla a 180°C durante 45 minutos, se enfría luego y se abre el recipiente, y se determina cuantitativamente la cantidad de formaldehído disuelta y eluida en la solución resultante.

10 El copolímero de poliactal es un copolímero que contiene un grupo oximetileno (-OCH₂-) como unidad constitutiva principal, y una unidad comonomera distinta del grupo oximetileno.

En el copolímero, la unidad comonomera incluye una unidad oxialquileno de aproximadamente 2 a 6 átomos de carbono (con preferencia aproximadamente 2 a 4 átomos de carbono), por ejemplo, grupo oxietileno (-CH₂CH₂O-), grupo oxipropileno, y grupo oxitetrametileno. El contenido de la unidad comonomera puede ser pequeño y puede seleccionarse dentro del intervalo de aproximadamente 0,01 a 20% molar, con preferencia aproximadamente 0,03 a 15% molar (v.g. 0,05 a 10% molar), y de modo más preferible aproximadamente 0,1 a 8% molar, con relación a las unidades enteras que constituyen el copolímero de poliactal.

15

20 El copolímero de poliactal puede ser por ejemplo un copolímero que contiene dos componentes, un copolímero que contiene tres componentes (terpolímero), etcétera. El copolímero de poliactal puede ser también un copolímero aleatorio, un copolímero de bloques, un copolímero de injerto, y otros. Además, el copolímero de poliactal puede tener una estructura lineal (o recta) o estructura ramificada, y puede tener una estructura reticulada. Adicionalmente, por lo que respecta al copolímero de poliactal, no existe ninguna limitación particular en cuanto al grado de polimerización, el grado de ramificación, o el grado de reticulación, con la condición únicamente de que el mismo pueda moldearse en fusión.

25

El copolímero de poliactal puede producirse por polimerización de un monómero formador de grupos oximetileno, tal como un aldehído (v.g., formaldehído y paraformaldehído), o un éter cíclico (v.g., trioxano), y un componente copolimerizable. El componente copolimerizable puede incluir un éter cíclico tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno o 1,3-dioxolano, y un formal cíclico tal como dietilenglicol-formal o 1,4-butanodiol-formal. Adicionalmente, como el componente copolimerizable, se pueden emplear un alquil- o arilglicidil-éter (v.g. metilglicidil-éter, etilglicidil-éter, fenilglicidil-éter, naftilglicidil-éter), un diglicidil-éter de alquilen- o polioxialquilen-glicol (v.g., etilen-glicol diglicidil-éter, trietilen-glicol diglicidil-éter, butanodiol diglicidil-éter), un alquil- o aril-glicidil-alcohol, un éster cíclico (v.g., β -propiolactona), o un compuesto vinílico (v.g., estireno, y vinil-éter). Estos componentes copolimerizables pueden utilizarse individualmente o en combinación.

30

35

El proceso para producir el copolímero de poliactal de la presente invención no está limitado particularmente a un proceso específico en la medida en que pueda producirse un copolímero de poliactal que exhiba al menos la cantidad del grupo hemiformal terminal, la cantidad del grupo formilo terminal, y el índice de fluidez (preferiblemente además la cantidad del grupo terminal inestable) como índices característicos del polímero final. El copolímero de poliactal de la presente invención se produce usualmente por reacción de las impurezas (v.g., agua, metanol, y ácido fórmico) en un componente polimerizable (un monómero que constituye un grupo oximetileno, y un componente copolimerizable), particularmente, reducción del contenido de agua en el componente polimerizable a no mayor que 20 ppm y particularmente no mayor que 10 ppm, y selección del proceso de producción y optimización de las condiciones de producción, o combinación de estos procesos de producción. En cuanto a los procesos de producción se hace referencia, por ejemplo, a las patentes U.S. Núms. 2989509, 3174948 y 3318848, las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 227916/1984 (JP-59-227916A), 1216/1985 (JP-60-1216A), 60121/1985 (JP-60-60121A), 63216/1985 (JP-60-63216A), 101410/1988 (JP-63-101410A), 170610/1989 (JP-1-170610A), 29427/1990 (JP-2-29427A), 43212/1990 (JP-2-43212A), 65412/1992 (JP-A-65412A), 70267/1995 (JP-7-70267A), 90037/1995 (JP-7-90037A), 73549/1996 (JP-8-73549A), 59332/1997 (JP-9-59332A), 241342/1997 (JP-9-241342A), 101756/1998 (JP-10-101756A), 168144/1998 (JP-10-168144A), 60663/1999 (JP-11-60663A), 124422/1999 (JP-11-124422A), 26745/2003 (JP-2003-26745A) y 26746/2003 (JP-2003-26746A), publicación WO95/25761, publicación WO95/27747, y publicación WO96/13534.

40

45

50

55

Además, a lo largo de esta memoria descriptiva, el significado del término "copolímero de poliactal" incluye una "composición de copolímero de poliactal" que contiene diversos aditivos. Es decir, puede utilizarse como el copolímero de poliactal un copolímero de poliactal estabilizado que contiene diversos aditivos mencionados más adelante. Los aditivos mencionados más adelante incluyen, por ejemplo, un inhibidor de la emisión de formaldehído (en particular un compuesto que contiene nitrógeno básico), un antioxidante, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, un estabilizador de la resistencia a la intemperie, y un agente colorante. Estos aditivos pueden estar contenidos en el copolímero de poliactal individualmente o en combinación. Entre estos aditivos, el aditivo preferido incluye el compuesto que contiene nitrógeno básico (en particular, v.g., una resina de la serie de las poliamidas, y un copolímero de amida de ácido poli(met)acrílico reticulado), el antioxidante (v.g., un compuesto de la serie de los fenoles impedidos, y un compuesto de la serie de las aminas impedidas), el estabilizador de procesamiento [en particular un éster de ácido graso de cadena larga (o superior) (un éster de ácido graso de cadena larga C₁₄₋₃₄ tal como diestearato de etilenglicol), una amida de ácido graso de cadena larga (o superior) (una amida de ácido graso de cadena larga C₁₄₋₃₄ tal como etileno-bis-estearil-amida), y un polioxialquilen-glicol], el estabilizador térmico [v.g., una sal de un ácido orgá-

60

65

nico carboxílico con un metal alcalino o alcalinotérreo]. En particular, el copolímero del poliactal es preferiblemente un copolímero que contiene al menos un compuesto de la serie de los fenoles impedidos y/o un compuesto de la serie de las aminas impedidas. Un copolímero de poliactal estabilizado de este tipo se emplea usualmente en muchos casos en la forma de un material particulado o partícula (en particular un pelet).

5

Incidentalmente, en el caso en que el copolímero de poliactal es un copolímero que contiene uno o más aditivos, la cantidad de cada aditivo a añadir puede ser, por ejemplo, aproximadamente 0,0001 a 1 parte en peso, con preferencia aproximadamente 0,001 a 0,8 partes en peso, y de modo más preferible aproximadamente 0,01 a 0,7 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal.

10

Inhibidor de la emisión de formaldehído

Ejemplos del inhibidor de la emisión de formaldehído incluyen un compuesto que contiene hidrógeno activo tal como un compuesto que contiene nitrógeno básico, un compuesto que contiene grupo metileno activo, o un compuesto de la serie de los polifenoles. Estos inhibidores de la emisión de formaldehído pueden utilizarse individualmente o en combinación.

15

Compuesto que contiene nitrógeno básico

El compuesto que contiene nitrógeno básico incluye, por ejemplo, un compuesto de aminotriazina, un compuesto de guanidina, un compuesto de urea, un compuesto de hidrazina, un compuesto aminoácido, un compuesto aminoalcohol, un compuesto de imida, y un compuesto de amida.

20

El compuesto de aminotriazina incluye, por ejemplo, melamina, un condensado de melamina (melam, melem, melón), una resina de melamina (una resina melamina-formaldehído), un compuesto de la serie de las N-hidroxiarilalquilmelaminas [v.g., N,N',N''-mono-a hexaquis-(o-, m- y/o p-hidroxifenilmetil)melamina], y un compuesto de la serie de las guanaminas.

25

Ejemplos del compuesto de la serie de las guanaminas incluyen un compuesto alifático de la serie de las guanaminas [por ejemplo, una monoguanamina (v.g., valeroguanamina, caproguanamina, heptanoguanamina, capriloguanamina, y estearoguanamina), una alquilenobisguanamina (succinoguanamina, glutaroguanamina, adipoguanamina, pimeloguanamina, suberoguanamina, azeloguanamina, y sebacoguanamina)], un compuesto de la serie de las guanaminas alicíclicas [por ejemplo, un compuesto de monoguanamina (ciclohexanocarboguanamina, norbornenocarboguanamina, ciclohexenocarboguanamina, norbornanocarboguanamina, y un compuesto obtenido por incubación de un grupo funcional en el mismo (v.g., un derivado cuyo residuo cicloalcano tiene 1 a 3 grupos funcionales como sustituyente, tal como un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo acetoamino, un grupo nitrilo, un grupo carboxilo, un grupo alcocarbonilo, un grupo carbamoilo, un grupo alcoxi, un grupo fenilo, un grupo cumilo o un grupo hidroxifenilo)), un compuesto de la serie de las guanaminas aromáticas [por ejemplo, una monoguanamina (benzoguanamina y un compuesto obtenido por introducción de un grupo funcional en el mismo (v.g., un derivado de benzoguanamina cuyo residuo fenilo tiene 1 a 5 grupos funcionales como sustituyente, tales como un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo acetoamino, un grupo nitrilo, un grupo carboxilo, un grupo alcocarbonilo, un grupo carbamoilo, un grupo alcoxi, un grupo fenilo, un grupo cumilo o un grupo hidroxifenilo: por ejemplo, o-, m- o p-toluguanamina, o-, m- o p-xiluguanamina, o-, m- o p-fenilbenzoguanamina, o-, m- o p-hidroxibenzoguanamina, 4-(4'-hidroxifenil)benzoguanamina, o-, m- o p-nitribenzoguanamina, 3,5-dimetil-4-hidroxibenzoguanamina, y 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoguanamina), α - o β -naftoguanamina y un derivado obtenido por introducción de un grupo funcional en la misma, una poliguanamina (v.g., ftaloguanamina, isoftaloguanamina, tereftaloguanamina, naftalenodiguanamina, y bifenilnódiguanamina), y una aralquil- o aralquilenoguanamina (v.g., fenilacetoguanamina, β -fenilpropioguanamina, y o-, m- o p-xililenobisguanamina)], un compuesto de la serie de las guanaminas que contiene heteroátomos [por ejemplo, una guanamina que contiene grupo acetal (v.g., 2,4-diamino-6-(3,3-dimetoxipropil-s-triazina), una guanamina que contiene anillo dioxano (v.g., [2-(4',6'-diamino-s-triazina-2'-il)etil]-1,3-dioxano, [2-(4',6'-diamino-s-triazina-2'-il)etil]-4-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxano), una guanamina que contiene anillos tetraoxospiro (v.g., CTU-guanamina, y CMTU-guanamina), una guanamina que contiene anillo isocianúrico (v.g., 1,3,5-tris[2-(4',6'-diamino-s-triazina-2'-il)etil]isocianurato, y 1,3,5-tris-[3-(4',6'-diamino-s-triazina-2'-il)propil]isocianurato), una guanamina que contiene anillo imidazofilo (v.g., compuestos de guanamina descritos en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 179671/1994 (documento JP-6-179671A), y 10871/1995 (documento JP-7-10871A)), una guanamina que contiene anillo imidazol (v.g., compuestos de guanamina descritos en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público Núms. 41120/1972 (JP-47-41120A), 284675/1991 (documento JP-3-284675A), y 33766/1995 (JP-7-33766A)), y los compuestos de guanamina descritos en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 154181/2000 (JP-2000-154181A)). Además, el compuesto de la serie de las guanaminas incluye, por ejemplo, un compuesto (v.g., la melamina, el derivado de melamina, y el compuesto de la serie de las guanaminas) que tiene un grupo amino sustituido por un grupo alcóximetileno [v.g., una mono- a hexametoximetilmelamina, una mono- a tetrametoximetilbenzoguanamina, y una mono-a octametoximetil-CTU-guanamina].

30

35

40

45

50

55

60

El compuesto de guanamina incluye cianoguanidina, creatinina, y otras.

65

Ejemplos del compuesto de urea incluyen un compuesto de urea lineal (o de cadena) [por ejemplo, biurea, biuret, un condensado de urea con formaldehído (ureaformo), una polialquilen-urea o arilen-urea (v.g., una polinonametilenurea)], un compuesto de urea cíclico [por ejemplo, un compuesto de hidantoína (hidantoína, 5-metilhidantoína,

5-etil-hidantoína, 5-isopropilhidantoína, 5-fenilhidantoína, 5-bencilhidantoína, 5,5-dimetilhidantoína, 5,5-pentametileno-hidantoína, 5-metil-5-fenilhidantoína, 5,5-difenilhidantoína, 5-(*o*-, *m*- o *p*-hidroxifenil)hidantoína, 5-(*o*-, *m*- o *p*-aminofenil)hidantoína, alantoína, 5-metilalantoína, una sal metálica de alantoína (v.g., una sal de Al: sal de dihidroxialuminio-alantoína), crotilideno-diurea, acetileno-urea, un mono- a tetraalcoxi-metilglicolurilo (v.g., un mono- a tetrametoxi-metilglicolurilo), ácido (iso)cianúrico, ácido úrico, y urazol).

Ejemplos del compuesto de hidrazina incluyen hidrazina y un derivado de hidrazina (v.g., hidrazona, una hidrazida del ácido carboxílico), e incluyen preferiblemente un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos. Por ejemplo, un compuesto de este tipo incluye un compuesto del grupo de las hidrazidas de ácidos carboxílicos alifáticos [por ejemplo, una hidrazida de ácido monocarboxílico (v.g., hidrazida láurica, hidrazida esteárica, hidrazida del ácido hidroxiesteárico, e hidrazida del ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico), y una hidrazida de ácido policarboxílico (v.g., mono- o di-hidrazida succínica, mono- o di-hidrazida glutárica, mono- o dihidrazida adípica, mono- o dihidrazida pimélica, mono- o dihidrazida subérica, mono- o dihidrazida azelaica, mono- o dihidrazida sebáica, mono- o dihidrazida del diácido dodecanoico, mono- o dihidrazida del diácido hexadecanoico, mono- o dihidrazida del diácido eicosanoico, y 7,11-octadecadieno-1,18-dicarbohidrazida)], un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos alicíclicos [por ejemplo, una hidrazida de ácido monocarboxílico (v.g., una hidrazida del ácido ciclohexanocarboxílico), y una hidrazida de ácido policarboxílico (v.g., mono- o dihidrazida dímera, mono- a trihidrazida trímera, una mono- o dihidrazida del ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y una mono- a trihidrazida del ácido ciclohexanotricarboxílico)], un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos aromáticos [por ejemplo, una hidrazida de ácido monocarboxílico (v.g., hidrazida benzoica) y un compuesto obtenido por la introducción de un grupo funcional en la misma (v.g., un derivado de benzoguanamina cuyo residuo fenilo tiene 1 a 5 grupos funcionales como sustituyente, tal como un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo acetoxi, un grupo amino, un grupo acetoamino, un grupo nitrilo, un grupo carboxi, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo carbamoilo, un grupo alcoxi, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo cumilo, o un grupo hidroxifenilo: v.g., hidrazida *o*-, *m*- o *p*-metilbenzoica, hidrazida 2,4-, 3,4-, 3,5- o 2,5-dimetilbenzoica, hidrazida *o*-, *m*- o *p*-hidroxibenzoica, hidrazida *o*-, *m*- o *p*-acetoxibenzoica, hidrazida 4-hidroxi-3-fenilbenzoica, hidrazida 4-acetoxi-3-fenilbenzoica, hidrazida 4-fenilbenzoica, hidrazida 4-(4'-fenil)benzoica, hidrazida 4-hidroxi-3, 5-dimetilbenzoica, e hidrazida 4-hidroxi-3,5-di-*t*-butilbenzoica), hidrazida α - o β -naftoica, y un compuesto obtenido por introducción de un grupo funcional en la misma (v.g., hidrazida 3-hidroxi-2-naftoica, e hidrazida 6-hidroxi-2-naftoica), y una hidrazida de ácido policarboxílico (v.g., mono- o dihidrazida isoftálica, mono- o dihidrazida tereftálica, mono- o dihidrazida del ácido 1,4- o 2,6-naftalenodicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido 3,3'-, 3,4'- o 4,4'-difenildicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido difenil-éter-dicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido difenilmetanodicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido difeniletanodicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido difenilsulfona-dicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido difenilcetonadicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido 4,4''-terfenildicarboxílico, mono- o dihidrazida del ácido 4,4'''-tetrafenildicarboxílico, mono- a trihidrazida del ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, mono- a tetrahidrazida piromelítica, y mono- a tetrahidrazida 1,4,5,8-naftoica)], un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos que contienen heteroátomos [por ejemplo, una hidrazida de ácido carboxílico que contiene anillo de dioxano (v.g., mono- o dihidrazida de 5-metil-*o*-1,5-etil-2-(1,1-dimetil-2-carboxietil)-1,3-dioxano), una hidrazida de ácido carboxílico que contiene anillo tetraoxospiro (v.g., mono- o dihidrazida de 3,9-bis(2-carboxietil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, mono- o dihidrazida de 3,9-bis(2-metoxicarboniletal)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, mono- o dihidrazida de 3,9-bis(1,1-dimetil-1-carboximetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, y mono- o dihidrazida de 3,9-bis(1,1-dimetil-1-metoxicarbonilmetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano), una hidrazida de ácido carboxílico que contiene anillo isocianúrico (v.g., mono- a trihidrazida de isocianurato de 1,3,5-tris[2-carboxietilo], mono- a trihidrazida de 1,3,5-tris-isocianurato de (3-carboxipropilo)), y una hidrazida de ácido carboxílico que contiene anillo hidantoína, (v.g., 1,3-bis(2-hidrazinocarboniletal)-5-isopropilhidantoína)], un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos polímeros [por ejemplo, un homo- o copolímero de una hidrazida poli(met)acrílica que puede estar reticulada (v.g., un polímero olefínico, un copolímero con un monómero vinílico, un copolímero con monómero estirénico, un compuesto reticulado con divinilbenceno, y un compuesto reticulado con bis(met)acrilato): un polímero descrito en la Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 145529/1980 (JP-55-145529A) y 105905/1981 (JP-56-105905A), una partida comercial "Aminopolyacryl-amide APA" fabricada por Otsuka Chemical Co., Ltd., y los copolímeros descritos en la patente U.S. No. 3574786).

En el compuesto de aminoácido, como el aminoácido puede ilustrarse un α -aminoácido, un β -aminoácido, un γ -aminoácido, un δ -aminoácido, y análogos. Ejemplos del α -aminoácido incluyen un ácido monoaminomonocarboxílico (v.g., glicina, alanina, valina, norvalina, leucina, norleucina, isoleucina, fenilalanina, tirosina, diiodotirosina, surinamina, treonina, serina, prolina, hidroxiprolina, triptofano, metionina, cistina, cisteína, citrulina, ácido α -aminobutírico, ácido hexahidropicolínico, teanina, *o*-tirosina, *m*-tirosina, y 3,4-dihidroxifenilalanina), un ácido monoaminodicarboxílico, (v.g., ácido aspártico, ácido glutámico, aspargina, glutamina, ácido hexahidrodipicolínico, y ácido hexahidroquinolínico), un ácido diaminomonocarboxílico (v.g., lisina, hidroxilisina, arginina, e histidina), y otros. Como el β -aminoácido, γ -aminoácido y δ -aminoácido, se pueden citar β -alanina, ácido β -aminobutírico, ácido hexahidroxicincomerónico, ácido γ -aminobutírico, ácido δ -amino-*n*-valérico, y otros. Estos aminoácidos pueden encontrarse en la forma D, L, o DL. El aminoácido incluye también un derivado de aminoácido, uno de cuyos grupos carboxilo está sometido a salinización metálica (v.g., una sal de metal alcalino, una sal de metal alcalinotérreo), amidación, hidrazidación, o esterificación (v.g., esterificación metélica, esterificación etélica).

El compuesto amino-alcohol incluye, por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-metil-1-propanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, tris(hidroximetil)amino-metano, y otros.

Ejemplos del compuesto imida incluyen imida de ácido ftálico, imida del ácido trimelítico, e imida del ácido piromelítico.

El compuesto amídico incluye, por ejemplo, una amida de ácido carboxílico alifático (v.g., malonamida, amida del ácido adípico, amida del ácido sebácico, y amida del diácido dodecanoico), una amida de ácido carboxílico cíclico (v.g., ϵ -caprolactama), una amida de ácido carboxílico aromático (v.g., amida del ácido benzoico, o-, m- o p-amino-benzamida, diamida del ácido isoftálico, y amida del ácido tereftálico), una resina de la serie de las poliamidas [por ejemplo, un nailon 3 (una poli- β -alanina), un nailon 46, un nailon 6, un nailon 66, un nailon 11, un nailon 12, un nailon MXD6, un nailon 6-10, un nailon 6-11, un nailon 6-12, un nailon 6-66-610, y un nailon 9T], una poliéster-amida, una poliamida-imida, un poliuretano, una resina de la serie de las amidas de ácidos poli(met)acrílicos [v.g., un homo- o copolímero de una amida poli(met)acrílica que puede estar reticulada, tal como los polímeros descritos en la patente U.S. No. 5011890], un homo- o copolímero de una poli(vinil-lactama) [por ejemplo, un homo- o copolímero de una poli(N-vinilpirrolidona) (v.g., los homo- o copolímeros descritos en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 52338/1980 (JP-55-52338A) y la Patente EE.UU. No. 3204014)], una amida del ácido poli(N-vinilcarboxílico), un copolímero de amida del ácido N-vinilcarboxílico y otro monómero vinílico (v.g., los homo- o copolímeros descritos en las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 247745/2001 (JP-2001-247745A), 131386/2001 (JP-2001-131386A), 311302/1996 (JP-8-311302A) y 86614/1984 (JP-59-86614A), las patentes U.S. Núms. 5455042, 5407996 y 5338815), y otros.

20 *Compuesto que contiene grupo metileno activo*

Ejemplos del compuesto que contiene grupo metileno activo incluyen un compuesto de β -dicetona [por ejemplo, un β -ceto-ácido [un derivado éster o sal metálica de un ácido (ciclo)alquilcarbonilacético, un ácido arilcarbo-nilacético y un ácido aralquilcarbonilacético (v.g., un derivado éster de un alcohol polivalente: v.g., un derivado éster de ácido acetoacético o derivado éster de ácido benzoilacético de un homo- o copolímero de alcohol polivinílico, y una resina de la serie de los poliésteres saturados que contienen grupo ácido acetoacético descrita en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 114041/1999 (JP-11-114041A)], un compuesto de acetilacetona (acetilacetona, dimetil-1,3-acetonadicarboxilato, 1,3-ácido acetonadicarboxílicodiamida, un poli(1,3-acetonadicarboxilato), ciclohexano-1,3-diona, y dimedona), y otros.

El compuesto polifenólico incluye, por ejemplo, una resina fenólica de novalaca, una resina fenol-aralquímica, una resina fenólica modificada (v.g., una resina fenol-melamina, y una resina fenol-aralquil-melamina), un homopolímero o copolímero de polivinilfenol, un tanino, una catequina, y una lignina.

Incidentalmente, el inhibidor de la emisión de formaldehído (v.g., un compuesto de hidrazina, y un compuesto de aminoácido) pueden estar vehiculados (o soportados con) un material estratificado, un material poroso (v.g., una hidrotalcita, una montmorillonita, un gel de sílice, una alúmina, un óxido de titanio, un óxido de circonio, una sepiolita, una esmectita, una palicorskita, una imogolita, una ceolita, y un carbono activado), o puede formar un compuesto de inclusión o clatrato con un hospedador (v.g., α -, β -, γ - o δ -ciclodextrina).

Los inhibidores de la emisión de formaldehído pueden utilizarse individualmente o en combinación.

Entre estos inhibidores de la emisión de formaldehído, se prefiere el compuesto que contiene nitrógeno básico. En particular, se utilizan preferiblemente el compuesto de aminotriazina (particularmente, el compuesto de la serie de las guanaminas tal como el compuesto de la serie de las guanaminas aromáticas o el compuesto de la serie de las guanaminas que contienen heteroátomos), el compuesto de urea (particularmente el compuesto de urea lineal) o de cadena), y el compuesto de urea cíclico), el compuesto de hidrazina (particularmente el compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos tal como el compuesto de las hidrazidas de ácidos carboxílicos alifático, el compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos alicíclicos, el compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos aromáticos, el compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos que contienen heteroátomos o el compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos polímeros), el compuesto aminoácido (v.g., el α -, β -, γ - o δ -aminoácido), el compuesto amídico (particularmente la resina de la serie de las amidas tal como la resina de la serie de las poliamidas o la resina de la serie de las amidas de ácidos poli(met)acrílicos).

Incidentalmente, estos inhibidores de la emisión de formaldehído tienen individualmente efectos inhibidores de formaldehído característicos en algunos casos. Por ejemplo, la adición de una pequeña cantidad de uno cualquiera de los compuestos de la serie de las guanaminas, el compuesto de urea lineal (o de cadena), el compuesto de urea cíclico y el compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos por sí solo reduce eficazmente la cantidad de formaldehído emitida por un artículo conformado tanto en un ambiente seco (o atmósfera seca) como en un ambiente húmedo o mojado que contiene agua (o atmósfera húmeda). Por otra parte, en el caso de la adición de una pequeña cantidad de la resina de la serie de las poliamidas sola, la cantidad de formaldehído emitida por un artículo conformado se reduce eficazmente en un ambiente húmedo o mojado que contiene agua, pero se reduce menos en un ambiente seco.

En la presente invención, por consiguiente, se prefiere utilizar una combinación de un compuesto que contiene nitrógeno básico no perteneciente a la serie de las amidas (v.g., al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por el compuesto de la serie de las guanaminas, el compuesto de urea lineal (o de cadena), el compuesto de urea cíclico, y el compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos) con el compuesto amídico (v.g., al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por la resina de la serie de las poliamidas y la resina de la serie de las

amidas de ácidos poli(met)acrílicos). En el caso en que el inhibidor está compuesto por una combinación de este tipo, ocurre una reducción ulterior de la emisión de formaldehído debido al uso concomitante del compuesto amídico (v.g., la resina de la serie de las amidas tal como la resina de la serie de las poliamidas o la resina de la serie de las amidas de ácidos poli(met)acrílicos), y el inhibidor de la emisión de formaldehído exhibe el efecto multiplicador.

La proporción del inhibidor de la emisión de formaldehído es aproximadamente 0,001 a 20 partes en peso, con preferencia aproximadamente 0,01 a 10 partes en peso, de modo más preferible aproximadamente 0,01 a 5 partes en peso (v.g., aproximadamente 0,01 a 2 partes en peso), y de modo particular aproximadamente 0,02 a 5 partes en peso (v.g., aproximadamente 0,02 a 2 partes en peso), con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetato.

Incidentalmente, en el caso de utilización combinada del compuesto que contiene nitrógeno básico no perteneciente a la serie de las amidas y el compuesto amídico, la proporción entre los compuestos [el primero/el último (relación en peso)] puede ser aproximadamente 99/1 a 10/90, con preferencia aproximadamente 95/5 a 30/70, y de modo más preferible aproximadamente 90/10 a 40/60.

La composición de resina de poliacetato puede comprender adicionalmente un estabilizador tal como un antioxidante, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico o un estabilizador resistente a la intemperie.

Antioxidante

El antioxidante incluye, por ejemplo, un compuesto de la serie de los fenoles impedidos, un compuesto de la serie de las aminas impedidas, un antioxidante de la serie de las aminas [v.g., fenilnaftilamina, N,N'-difetil-1,4-fenileno-diamina, y 4,4'-di(α,α -dimetilbencil)difetil-amina], un antioxidante que contiene fósforo [v.g., un compuesto de la serie de los fosfitos tal como fosfito de trifenilo, un compuesto de la serie de los trifenil-fosfatos tal como tris (2,4-di-t-butilfenil)-fosfato, un compuesto de la serie de los difosfonitos, y una sal metálica del ácido hipofosforoso], un antioxidante que contiene azufre (v.g., tiodipropionato de dilaurilo), un antioxidante de la serie de las hidroquinonas (v.g., 2,5-di-t-butilhidroquinona), un antioxidante de la serie de las quinolinas (v.g., 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina), y otros. Incidentalmente, el compuesto de la serie de las aminas impedidas tiene también una función como estabilizador resistente a la intemperie dependiendo de la clase o especie, como se menciona más adelante. Entre estos antioxidantes, se prefieren el compuesto de la serie de los fenoles impedidos, y el compuesto de la serie de las aminas impedidas. El antioxidante comprende usualmente el compuesto de la serie de los fenoles impedidos en muchos casos.

Compuesto de la serie de los fenoles impedidos

El compuesto de la serie de los fenoles impedidos puede incluir un antioxidante convencional de la serie de los fenoles, por ejemplo, un compuesto fenólico monocíclico impedido (v.g., 2,6-di-t-butil-p-cresol), un compuesto fenólico policíclico impedido en el cual los anillos están conectados o unidos unos a otros por un grupo hidrocarbonado o un grupo que contiene un átomo de azufre [v.g., un alquileo C_{1-10} -bis a tetraquis(t-butilfenol) tal como 2,2'-metileno-bis (4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-metileno-bis(2,6-di-t-butilfenol) o 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano; un alquileo o dienileno C_{2-10} bis a tetraquis(t-butilfenol) tal como 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenol); un arileno C_{6-20} o aralquileo-bis a tetraquis(t-butilfenol) tal como 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) benceno; y un compuesto de bis(t-butilfenol) en el cual los grupos t-butilfenol están conectados o unidos unos a otros a través de un grupo que tiene un átomo de azufre, por ejemplo, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol)], un compuesto fenólico impedido que tiene un grupo éster o un grupo amida [v.g., un compuesto (o derivado) de t-butilfenol que tiene un grupo alquileo C_{2-10} -carboniloxi, ilustrado por n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3', 5'-di-t-butilfenil)-propionato y n-octadecil-2-(4'-hidroxi-3', 5'-di-t-butilfenil)propionato; un compuesto de bis a tetraquis(t-butilfenol) en el cual los grupos t-butilfenol están conectados o unidos unos a otros a través de un poliol-éster de un ácido graso, ilustrados por 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], trietilenglicol-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] y tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol; un bis a tetraquis(t-butilfenol) que tiene un grupo heterocíclico y un grupo alquileo C_{2-10} -carboniloxi, ilustrados por 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano; un compuesto (o derivado) de t-alquifenol (v.g. t-butilfenol, y t-pentilfenol) que tiene un grupo alquileo C_{3-10} -carboniloxi, ilustrado por 2-t-butil-6-(3'-t-butil-5-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenilacrilato y 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilacrilato; un compuesto fenólico impedido que tiene un grupo éster fosfónico, ilustrado por di-n-octadecil-3, 5-di-t-butil-4-dihidroxibencilfosfonato; un compuesto fenólico impedido que tiene una unidad amida, ilustrado por N,N'-hexametileno-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-dihidrocina-mamida), N,N'-etileno-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-tetrametileno-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-hexametileno-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-etileno-bis 3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-hexametileno-bis [3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-bis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionil] hidrazina, N,N'-bis [3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionil]hidrazina, 1,3,5-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, y 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato]; y otros. Entre estos compuestos, se prefiere un compuesto fenólico que tenga un grupo t-butilo (particularmente una pluralidad de grupos t-butilo) en particular, un compuesto que tenga una pluralidad de sitios t-butilfenol. Los compuestos de la serie de los fenoles impedidos pueden utilizarse individualmente o en combinación.

ES 2 271 796 T3

Compuesto de la serie de las aminas impedidas

El compuesto de la serie de las aminas impedidas puede incluir un derivado de piperidina que tiene un grupo de impedimento estérico, por ejemplo, un derivado de piperidina que contiene grupo éster [por ejemplo, una acil-oxipiperidina alifática (v.g., una aciloxi-tetrametilpiperidina alifática C_{2-20}) tal como 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina o 4-acriloiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; una aciloxipiperidina aromática (v.g., una aciloxitetrametilpiperidina aromática C_{7-11}) tal como 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; un éster bis- o tris-piperidílico de ácido di- o tricarboxílico alifático (v.g., un éster bispiperidílico de ácido dicarboxílico alifático C_{2-20}) tal como bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)oxalato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)malonato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-adipato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)adipato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato o bis(-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato; un éster bis- a tetraquispiperidílico de ácido di- a tetracarboxílico aromático (v.g., un éster bis- o tris-piperidílico de ácido di- o tricarboxílico aromático) tal como bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)tereftalato o tris-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)bencono-1,3,5-tricarboxilato] un derivado de piperidina que contiene grupo éter [por ejemplo, una alcoxi C_{1-10} piperidina (v.g., una alcoxi C_{1-6} -tetrametilpiperidina) tal como 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; una cicloalquiloxi C_{5-8} -piperidina tal como 4-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; una ariloxi C_{6-10} -piperidina tal como 4-fenoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; una aril C_{6-10} -alquiloxi C_{1-4} -piperidina tal como 4-benciloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina; o una alquilenodioxibispiperidina (v.g., una alquilenodioxo C_{1-10} -bispiperidina) tal como 1,2-bis-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidiloxi]etano], un derivado de piperidina que contiene grupo amida [por ejemplo, una carbamoiloxipiperidina tal como 4-(fenilcarbamoiloxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; una alquilenodioxo-bis-piperidina sustituida con un grupo carbamoiloxi, v.g., bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametileno-1,6-di-carbamato]. Además, el compuesto de la serie de las aminas impedidas incluye también, por ejemplo, un policondensado de derivados de piperidina que tienen peso molecular alto [v.g., un policondensado de succinato de dimetilo y 1-(2-hidroxi-etil)-4-hidroxi-2,2,6,6-tetra-metilpiperidina, y un poli {6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)-imino-1,3,5-triazin-2,4-diil] [2-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)amino]hexametileno [4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-imino]}]. Estos compuestos de la serie de las aminas impedidas pueden utilizarse individualmente o en combinación.

Estabilizador de procesamiento

Ejemplos del estabilizador de procesamiento incluyen un ácido graso de cadena larga o superior o un derivado del mismo, un polioxilalquilen-glicol, un compuesto de silicona, un compuesto que contiene flúor (v.g., un oligómero que contiene flúor o una resina que contiene flúor, tal como un politetrafluoretileno, un policlorotrifluoroetileno, un poli(fluoruro de vinilideno), un copolímero tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, o un copolímero tetrafluoroetileno-perfluoroalquilviniléter), una cera [v.g., una cera poliolefínica (tal como una cera de polietileno), una cera de copolímero olefínico (tal como una cera de copolímero de etileno), y una sustancia parcialmente oxidada o mezcla de una cera de este tipo].

El estabilizador de procesamiento preferido incluye (a) el ácido graso de cadena larga o superior o un derivado del mismo, (b) el polioxilalquilen-glicol, y (c) el compuesto de la serie de las siliconas. El estabilizador de procesamiento comprende usualmente al menos un miembro seleccionado de estos compuestos en muchos casos.

(a) Ácido graso de cadena larga o superior o derivado del mismo

El ácido graso de cadena larga o superior puede ser un ácido graso saturado o un ácido graso insaturado. Además, una parte de los átomos de hidrógeno en el ácido graso superior puede estar sustituida con uno o más sustituyentes tales como grupo hidroxilo. Un ácido graso superior de este tipo se ilustra por un ácido graso mono- o dicarboxílico que tiene no menos de 10 átomos de carbono, por ejemplo, un ácido graso mono-carboxílico saturado que tiene no menos de 10 átomos de carbono [v.g., un ácido graso saturado C_{10-34} (preferiblemente un ácido graso saturado C_{10-30}) tal como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behénico o ácido montánico], un ácido graso mono-carboxílico insaturado que tiene no menos de 10 átomos de carbono [v.g., un ácido graso insaturado C_{10-34} (preferiblemente un ácido graso insaturado C_{10-30}), tal como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido arquidónico o ácido erúxico], un ácido graso di-carboxílico que tiene no menos de 10 átomos de carbono (un ácido graso dibásico) [v.g., un ácido graso di-carboxílico C_{10-30} saturado (preferiblemente un ácido graso di-carboxílico C_{10-20} saturado) tal como ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico o ácido tapsiaico (o ácido tápsico), y un ácido graso di-carboxílico C_{10-30} insaturado (preferiblemente un ácido graso di-carboxílico C_{10-20} insaturado) tal como diácido decenoico o diácido dodecenoico], y otros. Estos ácidos grasos pueden utilizarse individualmente o en combinación. El ácido graso incluye también un ácido que tiene uno o una pluralidad de grupos hidroxilo en la molécula (v.g., un hidroxiácido graso saturado C_{10-26} tal como ácido 12-hidroxi-esteárico).

El derivado del ácido graso superior incluye, por ejemplo, un éster de ácido graso, una amida de ácido graso, y otros. En cuanto al éster de ácido graso superior, no existe limitación particular alguna concerniente a su estructura, y puede utilizarse un éster de un ácido graso tanto de cadena lineal como de cadena ramificada. En cuanto al éster de ácido graso superior, pueden mencionarse, por ejemplo, un éster del ácido graso superior arriba mencionado con un alcohol (v.g., un éster que tiene uno o una pluralidad de enlaces éster, tal como un monoéster, un diéster, un triéster, o tetraéster). No existe limitación particular alguna en cuanto a la especie del alcohol que constituye el éster de ácido graso superior. El alcohol polivalente puede incluir un alcohol polivalente que tenga aproximadamente 2 a 8 átomos de carbono (con preferencia, aproximadamente 2 a 6 átomos de carbono) o un polímero del mismo,

ES 2 271 796 T3

por ejemplo, un diol ilustrado por un alquilen-glicol [v.g., un alquilen C₂₋₈-glicol (preferiblemente un alquilen C₂₋₆-glicol) tal como etilen-glicol, dietilen-glicol o propilen-glicol]; un triol ilustrado por glicerina, trimetilolpropano, o un derivado de los mismos; un tetraol ilustrado por pentaeritritol, sorbitán, o un derivado de los mismos; así como un homo- o copolímero del o de los alcoholes polivalentes [v.g., un homo- o copolímero de un alquilen-glicol tal como un polietilen-glicol o un polipropilen-glicol, una poliglicerina, y dipentaeritritol, un polipentaeritritol]. El valor medio del grado de polimerización del polialquilen-glicol no es menor que 2 [v.g., aproximadamente 2 a 500], con preferencia aproximadamente 2 a 400 (v.g., aproximadamente 2 a 300), y el valor medio preferido del grado de polimerización es no menor que 16 (v.g., aproximadamente 20 a 200). Un polialquilen-glicol de este tipo se utiliza preferiblemente en esterificación con un ácido graso que tenga no menos de 12 átomos de carbono. El alcohol polivalente preferido es un polialquilen-glicol que tiene un promedio de grado de polimerización no menor que 2. Estos alcoholes polivalentes pueden utilizarse individualmente o en combinación.

Ejemplos de un éster de este tipo de un ácido graso de cadena larga o superior incluyen un éster de ácido graso de cadena larga C₁₄₋₃₄, v.g., mono- o dipalmitato de etilen-glicol, mono- o diestearato de etilen-glicol, mono- o dibehenato de etilenglicol, mono- o dimontanato de etilen-glicol, mono- a tripalmitato de glicerina, mono- a triestearato de glicerina, mono- a tribehenato de glicerina, mono- a trimontanato de glicerina, mono- a tetrapalmitato de pentaeritritol, mono- a tetraestearato de pentaeritritol, mono- a tetrabehenato de pentaeritritol, mono- a tetramontanato de pentaeritritol, un triestearato de poliglicerina, monopalmitato de trimetilolpropano, monoundecilato de pentaeritritol, monoestearato de sorbitán, un monolaurato de un polialquilen-glicol (tal como un polietilenglicol o un polipropilen-glicol), un monopalmitato del polialquilen-glicol, un monoestearato del polialquilen-glicol, un monobehenato del polialquilen-glicol, un monomontanato del polialquilen-glicol, un dilaurato del polialquilen-glicol, un dipalmitato del polialquilen-glicol, un diestearato del polialquilen-glicol, un dibehenato del polialquilen-glicol, un dimontanato del polialquilen-glicol, un dioleato del polialquilen-glicol, y un dilinoleato del polialquilen-glicol.

La amina de ácido graso incluye, por ejemplo, una amida de ácido (v.g., monoamida y bisamida) del ácido graso superior (un ácido graso superior mono- o di-carboxílico) con una amina (tal como una monoamina, una diamina o una poliamina). Como la monoamida, se pueden mencionar, por ejemplo, una amida de ácido primaria de un ácido graso saturado (tal como amida de ácido cáprico, amida de ácido láurico, amida de ácido mirístico, amida de ácido palmítico, amida de ácido esteárico, amida de ácido aráquico, amida de ácido behénico o amida de ácido montánico); una amida de ácido primaria de un ácido graso insaturado (tal como amida del ácido oleico); y una amida de ácido secundaria de un ácido graso saturado y/o insaturado con una monoamina (tal como amida del ácido estearil-esteárico o amida del ácido estearil-oleico). La amida de ácido graso preferida es una bisamida. La bisamida incluye, por ejemplo, una bisamida del ácido graso con una alquilenodiamina C₁₋₆ (particularmente, alquilendiamina C₁₋₂). Los ejemplos concretos de la bisamida incluyen una amida de ácido graso superior C₁₄₋₃₄, v.g., amida del ácido etilendiamina-dipalmítico, amida del ácido etilendiamina-diesteárico (etileno-bis-estearil-amida), amida del ácido hexametilenodiamina-esteárico, etilendiamina-ácido dibehénico, etilendiamina-ácido dimontánico, etilendiamina-amida del ácido dioleico, y etilendiamina-amida del ácido dierúxico. Adicionalmente, pueden utilizarse también una bisamida en la cual diferentes especies de grupos acilo están unidas independientemente a sitios amina de una alquilenodiamina, tal como etilendiamina-(amida del ácido esteárico)-amida del ácido oleico. En la amida de ácido, se prefiere que el ácido graso que constituye la amida de ácido sea un ácido graso saturado.

Estas amidas de ácidos grasos de cadena larga (o superiores) o derivados de las mismas pueden utilizarse individualmente o en combinación.

(b) Polioxialquilen-glicol

Como ejemplo del polioxialquilen-glicol se puede citar un homopolímero de un alquilen-glicol [v.g., un alquilen-glicol C₂₋₆ (preferiblemente un alquilen-glicol C₂₋₄) tal como etilen-glicol, propilen-glicol o tetrametilen-glicol], un copolímero del mismo, y un derivado del homopolímero o del copolímero. Específicamente, el polioxialquilen-glicol incluye un copolímero, v.g., un poli-oxialquilen-glicol C₂₋₆ (preferiblemente un poli-oxialquilen-glicol C₂₋₄) tal como un polietilen-glicol, un polipropilen-glicol o un politetrametilen-glicol, un copolímero polioxi-etileno-polioxi-propileno (v.g., un copolímero aleatorio o de bloques), un polioxi-etileno-polioxi-propileno-glicidil-éter y un polioxi-etileno-polioxi-propileno-monobutil-éter. El polioxialquilen-glicol preferido incluye un polímero que tiene una unidad oxietileno (v.g., un polietilen-glicol, un copolímero polioxi-etileno-polioxi-propileno, y un derivado del mismo), y análogos. Además, el peso molecular medio numérico del polioxialquilen-glicol es aproximadamente 3×10^2 a 1×10^6 (v.g., aproximadamente 5×10^2 a 5×10^5), y de modo preferible aproximadamente 1×10^3 a 1×10^5 (v.g., aproximadamente 1×10^3 a 5×10^4).

Estos polioxialquilen-glicoles pueden utilizarse individualmente o en combinación.

(c) Compuesto de la serie de las siliconas

Como ejemplo del compuesto de la serie de las siliconas se puede citar un poliorganosiloxano. Ejemplos del poliorganosiloxano incluyen un homopolímero de un dialquilsiloxano (v.g., dimetilsiloxano), un alquilarilsiloxano (v.g., metilfenilsiloxano) y un diarilsiloxano (v.g., difenilsiloxano) (por ejemplo, un polidimetilsiloxano, y un poli-metilfenilsiloxano), o un copolímero de los mismos. El poliorganosiloxano puede ser un oligómero. Además, como el poliorganosiloxano, se pueden mencionar también un poliorganosiloxano modificado que tiene uno o más sustituyentes [tales como un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, un grupo amino o un

ES 2 271 796 T3

grupo amino sustituido (v.g., un grupo dialquilamino), un grupo éter, un grupo vinilo o un grupo (met)acrililo] en un extremo o en la cadena principal de la molécula (v.g., una silicona modificada). Estos compuestos de la serie de las siliconas pueden utilizarse individualmente o en combinación.

5 *Estabilizador térmico*

El estabilizador térmico incluye, por ejemplo, (a) un compuesto de la serie de las fosfinas, (b) un ácido carboxílico orgánico o una sal metálica del mismo, (c) un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, (d) una hidrotalcita, y (e) una zeolita.

10

(a) *Compuesto de la serie de las fosfinas*

Como el compuesto de la serie de las fosfinas, se puede mencionar una alquifosfina (v.g., una tri-alquifosfina C₁₋₁₀ tal como trietilfosfina, tripropilfosfina o tributilfosfina), una cicloalquifosfina (v.g., una tri-cicloalquifosfina C₅₋₁₂ tal como triciclohexilfosfina), una arilfosfina (v.g., una tri-arilfosfina C₆₋₁₂ tal como trifenilfosfina, p-tolildifenilfosfina, di-p-tolilfenilfosfina, tri-m-aminofenilfosfina, tri-2,4-dimetilfenilfosfina, tri-2,4,6-trimetilfenilfosfina, tri-o-tolilfosfina, tri-m-tolilfosfina o tri-p-tolilfosfina), una aralquifosfina (v.g., una tri-aril C₆₋₁₂-alquifosfina C₁₋₄ tal como tri-o-anisilfosfina, o tri-p-anisilfosfina), una arilalquienilfosfina (v.g., una di-aril C₆₋₁₂-alquienilfosfina C₂₋₁₀ tal como difenilvinilfosfina o alildifenilfosfina), un compuesto de arilaralquifosfina (v.g., una di-aril C₆₋₁₂-(aril C₆₋₁₂-alquil C₁₋₄)-fosfina tal como p-anisildifenilfosfina, y una aril C₆₋₁₂-di(aril C₆₋₁₂-alquil C₁₋₄)fosfina tal como di-p-anisilfenilfosfina), una alquilaralquifosfina (v.g., una alquil C₁₋₁₀-aril C₆₋₁₂-(aril C₆₋₁₂-alquil C₁₋₄)fosfina tal como metilfenil-p-anisilfosfina), y una bisfosfina [por ejemplo, una bis-(di-arilfosfina C₆₋₁₂)-alcano C₁₋₁₀ tal como 1,4-bis(difenilfosfina)butano]. Estos compuestos de fosfina pueden utilizarse individualmente o en combinación.

25

(b) *Ácido carboxílico orgánico o sal metálica de ácido carboxílico orgánico*

El ácido carboxílico orgánico incluye, por ejemplo, un compuesto que contiene grupo carboxilo que tiene un valor pKa no menor que 3.6. Un compuesto de este tipo incluye un ácido carboxílico orgánico descrito en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 239484/2000 (JP-2000-239484A), y otros.

30

La sal metálica del ácido carboxílico orgánico incluye, por ejemplo, una sal de un ácido carboxílico orgánico con un metal (v.g., un metal alcalino tal como Li, Na o K; un metal alcalinotérreo tal como Mg o Ca; y un metal de transición tal como Zn).

35

El ácido carboxílico orgánico que constituye la sal metálica del ácido carboxílico orgánico puede ser un compuesto de peso molecular bajo o un compuesto de peso molecular alto. Como el ácido carboxílico orgánico, se puede utilizar un ácido carboxílico alifático inferior saturado o insaturado que tiene menos de 10 átomos de carbono, y un polímero de un ácido carboxílico alifático insaturado, además de un ácido carboxílico alifático superior saturado o insaturado ilustrado en el párrafo del ácido graso superior. Además, estos ácidos carboxílicos alifáticos pueden tener un grupo hidroxilo. El ácido carboxílico alifático inferior saturado incluye, por ejemplo, un ácido monocarboxílico C₁₋₉ saturado (v.g., ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido piválico, ácido caproico, y ácido caprílico), un ácido dicarboxílico C₂₋₉ saturado (v.g., ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, y ácido azelaico), y un hidroxiaácido de los mismos (v.g. ácido glicólico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido hidroxibutírico, y ácido cítrico).

45

El ácido carboxílico alifático inferior insaturado incluye, por ejemplo, un ácido monocarboxílico C₃₋₉ insaturado [v.g., ácido (met)acrílico, ácido crotónico, y ácido isocrotónico], un ácido dicarboxílico C₄₋₉ insaturado (v.g., ácido maleico, y ácido fumárico), y un hidroxiaácido de los mismos (v.g., ácido propiólico).

50

Adicionalmente, como ejemplo del polímero del ácido carboxílico alifático insaturado se puede citar un copolímero de un ácido carboxílico insaturado polimerizable [un ácido carboxílico insaturado de tipo α,β -etileno (etilénico), por ejemplo, un ácido monocarboxílico insaturado polimerizable (tal como ácido (met)acrílico), un ácido policarboxílico insaturado polimerizable (tal como ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico), un anhídrido de ácido policarboxílico, un monoéster de ácido policarboxílico (v.g., un monoalquil C₁₋₁₀-éster del ácido policarboxílico tal como maleato de monoetilo), y otros] con una olefina (v.g., una α -olefina C₂₋₁₀ tal como etileno o propileno).

55

Estos ácidos carboxílicos orgánicos o estas sales metálicas de los ácidos carboxílicos orgánicos pueden utilizarse individualmente o en combinación.

60

El ácido carboxílico orgánico preferido incluye un copolímero de una olefina y ácido (met)acrílico, un hidroxiaácido (v.g., ácido glicólico, ácido láctico, y ácido 12-hidroxiesteárico), y otros.

65

La sal metálica preferida del ácido carboxílico orgánico incluye una sal de un ácido carboxílico orgánico con un metal alcalino o alcalinotérreo (v.g., acetato de magnesio, acetato de calcio, citrato de litio, citrato de sodio, citrato de potasio, citrato de calcio, estearato de litio, estearato de magnesio, estearato de calcio, 12-hidroxiestearato de litio, 12-hidroxiestearato de magnesio, y 12-hidroxiestearato de calcio), una resina ionómera (una resina en la cual al menos una parte de los grupos carboxilo contenidos en el copolímero del ácido policarboxílico insaturado copolimerizable

ES 2 271 796 T3

con la olefina está neutralizada con un ion de un metal tal como un metal alcalino o alcalinotérreo o cinc), y otros. La resina ionómera está, por ejemplo, disponible comercialmente como ACLYN (fabricado por Allied Signal Inc.), Himilan (fabricado por Du Pont-Mitsui-Polychemicals Co., Ltd.), Surlyn (fabricado por Du Pont), y otras.

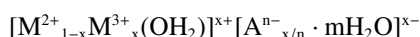
5 (c) *Compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo*

El compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo incluye un compuesto inorgánico ilustrado por un óxido metálico (tal como CaO, o MgO), un hidróxido metálico (tal como LiOH, Ca(OH)₂, o Mg(OH)₂), y una sal de un ácido inorgánico con un metal [v.g., una sal de un ácido inorgánico (tal como una sal de ácido carbónico con un metal (tal como Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃ o MgCO₃), un borato, y un fosfato)]. En particular, se prefieren el óxido metálico y el hidróxido metálico. Entre los compuestos, se prefiere el compuesto de metal alcalinotérreo.

Estos compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo pueden utilizarse individualmente o en combinación.

15 (d) *Hidrotalcita*

Como la hidrotalcita, pueden utilizarse las hidrotalcitas citadas en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 1241/1985 (JP-60-1241A) y la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 59475/1997 (JP-9-59475A), tales como los compuestos de hidrotalcita representados por la fórmula siguiente:



En la fórmula, M²⁺ representa Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, o cualquiera de otros iones metálicos bivalentes; M³⁺ representa Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, o cualquiera de otros iones metálicos trivalentes; Aⁿ⁻ representa CO₃²⁻, OH⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, o cualquiera de otros aniones n-valentes (particularmente, anión monovalente o bivalente); x es 0 < x < 0,5; y m es 0 ≤ m < 1.

Estas hidrotalcitas pueden utilizarse individualmente o en combinación.

Incidentalmente, la hidrotalcita está disponible de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. bajo en nombre comercial "DHT-4A", "DHT-4A-2", o "Alcamizer".

35 (e) *Zeolita*

La zeolita no está limitada particularmente a un tipo específico, y por ejemplo, se puede emplear una zeolita citada en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 61142/1995 (JP-7-61142A) [zeolitas cuya celdilla de unidad más pequeña es un aluminosilicato cristalino con un metal alcalino y/o alcalinotérreo (zeolitas de tipo A, X, Y, L y ZSM, zeolitas de tipo mordenita; chabazita, mordenita, faujasita, y otras zeolitas naturales)].

Estas zeolitas se pueden utilizar individualmente o en combinación.

El estabilizador térmico puede utilizarse individualmente o en combinación. En particular, un uso combinado del compuesto que contiene nitrógeno básico como estabilizador de formaldehído, y al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por el compuesto de fosfina, la sal metálica del ácido carboxílico orgánico, el compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, la hidrotalcita y la zeolita imparte una alta estabilidad térmica a una composición de resina aun cuando la cantidad del estabilizador térmico a añadir sea extremadamente pequeña.

50 *Estabilizador resistente a la intemperie (luz)*

Además, la composición de resina de poliacetal de la presente invención puede comprender adicionalmente un estabilizador resistente a la intemperie (luz). El estabilizador resistente a la intemperie (luz) incluye (a) un compuesto de la serie de los benzotriazoles, (b) un compuesto de la serie de las benzofenonas, (c) un compuesto de la serie aromática de los benzoatos, (d) un compuesto de la serie de los cianoacrilatos, (e) un compuesto de la serie de las anilidas oxálicas, (f) un compuesto de la serie de las hidroxifenil-1,3,5-triazinas, (g) un compuesto de la serie de las aminas impedidas, y otros.

Ejemplos del compuesto de la serie de los benzotriazoles (a) incluyen un compuesto de benzotriazol que tiene un grupo arilo sustituido con un grupo hidroxilo y un grupo alquilo (alquilo C₁₋₆), tal como 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butil-fenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-amilfenil)-benzotriazol o 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-isoamilfenil)benzotriazol; un compuesto de benzotriazol que tiene un grupo arilo sustituido con un grupo hidroxilo y un grupo aralquilo (o arilo), tal como 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis(α, α-dimetilbencil)fenil]benzotriazol; un compuesto de benzotriazol que tiene un grupo arilo sustituido con un grupo hidroxilo y un grupo alcoxi (alcoxi C₁₋₁₂), tal como 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol; y otros. El compuesto preferido de la serie de los benzotriazoles incluye un compuesto de benzotriazol que tiene un grupo arilo C₆₋₁₀ (particularmente, fenilo) sustituido con un grupo hidroxilo y un grupo alquilo C₃₋₆, así como un compuesto de benzotriazol que tiene un grupo arilo sustituido con un grupo hidroxilo y un grupo aril C₆₋₁₀-alquilo C₁₋₆ (particularmente, fenil-alquilo C₁₋₄).

ES 2 271 796 T3

Como ejemplo del compuesto de la serie de las benzofenonas (b) se puede citar un compuesto de benzofenona que tiene una pluralidad de grupos hidroxilo (v.g., una di- a tetrahidroxibenzofenona tal como 2,4-dihidroxibenzofenona; un compuesto de benzofenona que tiene un grupo hidroxilo, y un grupo arilo o aralquilo sustituido con un grupo hidroxilo, tal como 2-hidroxi-4-oxibencilbenzofenona); un compuesto de benzofenona que tiene un grupo hidroxilo y un grupo alcoxi (alcoxi C_{1-16}) (v.g., 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, y 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona); y otros. El compuesto preferido de la serie de las benzofenonas incluye un compuesto de benzofenona que tiene un grupo hidroxilo, y un grupo arilo C_{6-10} (o aril C_{6-10} -alquilo C_{1-4}) sustituido con un grupo hidroxilo, particularmente uno que tiene un grupo hidroxilo, y un grupo fenil-alquilo C_{1-2} sustituido con un grupo hidroxilo.

El compuesto de la serie aromática de los benzoatos (c) incluye, por ejemplo, un salicilato de alquilfenilo tal como salicilato de p-t-butilfenilo o salicilato de p-octilfenilo.

Como ejemplo del compuesto de la serie de los cianoacrilatos (d) se puede citar un acrilato de difenilo que contiene grupo ciano tal como 2-etilhexil-2-ciano-3, 3-difenilacrilato o etil-2-ciano-3,3-difenilacrilato.

El compuesto de la serie de las anilidas oxálicas (e) incluye, por ejemplo, un compuesto de diamida oxálica que tiene un grupo fenilo en un átomo de nitrógeno en el cual el grupo fenilo puede tener uno o más sustituyentes, ilustrado por diamida N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-5-t-butilfenil)oxálica, y diamida N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxifenil)oxálica.

Ejemplos del compuesto de la serie de las hidroxifenil-1,3,5-triazinas (f) incluyen una di-aril C_{6-15} (hidroxi-alcoxi C_{1-20} -fenil)-1,3,5-triazina tales como 2,4-difenil-6-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2,4-dihidroxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-etoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-propoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-butoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-propoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-butoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-pentoxi-fenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-propoxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-butoxifenil)-1,3,5-triazina, o 2,4-di(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-1,3,5-triazina; una di-aril C_{6-15} - (hidroxi-aril C_{6-10} -alquiloxifenil)-1,3,5-triazina tal como 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-benciloxifenil)-1,3,5-triazina, 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-benciloxifenil)-1,3,5-triazina, o 2,4-di(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-benciloxifenil)-1,3,5-triazina; y una di-aril C_{6-15} -(hidroxi-alcoxi C_{1-10} -etoxi-fenil)-1,3,5-triazina tales como 2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-(2-butoxietoxi)fenil)-1,3,5-triazina, o 2,4-di-p-toluil-6-(2-hidroxi-4-(2-hexiloxietoxi)fenil)-1,3,5-triazina.

(g) Compuesto de la serie de las aminas impedidas

El compuesto de la serie de las aminas impedidas incluye un compuesto ilustrado en el párrafo del antioxidante, y otros.

Los estabilizadores resistentes a la intemperie (luz) pueden utilizarse individualmente, o utilizarse en combinación con la misma o diferentes clases de compuestos. En el estabilizador resistente a la intemperie, se prefiere utilizar el compuesto de la serie de las aminas impedidas (g) en combinación con al menos un miembro seleccionado de los otros estabilizadores (a) a (f) resistentes a la intemperie (luz). En particular, se prefiere utilizar el compuesto de la serie de los benzotriazoles (a) y el compuesto de la serie de las aminas impedidas (f) en combinación. La proporción del compuesto de la serie de las aminas impedidas con relación a otro estabilizador resistente a la intemperie (en particular el compuesto de la serie de los benzotriazoles) [el primero/el último (relación en peso)] es, por ejemplo, aproximadamente 0/100 a 80/20, con preferencia aproximadamente 10/90 a 70/30, y de modo más preferible aproximadamente 20/80 a 60/40.

Proporción de estabilizador

La proporción del estabilizador puede seleccionarse dependiendo de la clase (o especie) del mismo. Por ejemplo, la proporción del antioxidante (en particular, el compuesto de la serie de los fenoles impedidos y/o el compuesto de la serie de las aminas impedidas) es aproximadamente 0,001 a 5 partes en peso, con preferencia aproximadamente 0,005 a 3 partes en peso y de modo más preferible aproximadamente 0,01 a 2 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetato.

La proporción del estabilizador de procesamiento es aproximadamente 0,001 a 10 partes en peso, con preferencia aproximadamente 0,01 a 5 partes en peso (v.g., aproximadamente 0,03 a 3 partes en peso), y en particular aproximadamente 0,03 a 2 partes en peso, con relación a 100 partes en peso de la resina de poliacetato.

La proporción del estabilizador térmico es, por ejemplo, aproximadamente 0,001 a 10 partes en peso y con preferencia aproximadamente 0,001 a 5 partes en peso (en particular, aproximadamente 0,01 a 2 partes en peso), con relación a 100 partes en peso de la resina de poliacetato.

ES 2 271 796 T3

El contenido del estabilizador resistente a la intemperie (luz) puede ser por ejemplo aproximadamente 0 a 5 partes en peso (v.g., aproximadamente 0,01 a 5 partes en peso), con preferencia aproximadamente 0,1 a 4 partes en peso, y de modo más preferible aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetal.

Además, la proporción de cada estabilizador (el antioxidante, el estabilizador de procesamiento, el estabilizador térmico o el estabilizador resistente a la intemperie) con relación al inhibidor de la emisión de formaldehído [el primero/el último (relación en peso)] puede ser aproximadamente 99:1 a 1:99, con preferencia aproximadamente 98/2 a 2/98, y en de modo más preferible aproximadamente 95/5 a 10/90.

En caso necesario, la composición de resina de poli-acetal de la presente invención puede comprender adicionalmente un aditivo convencional, por ejemplo, un mejorador de la resistencia al impacto (o modificador de impacto) o un agente anti-brillo (o agente reductor del brillo), un agente para mejorar la propiedad de deslizamiento (o mejorador del deslizamiento), un agente de coloración (o colorante), una carga, un agente eliminador de olores (o agente desodorante) (v.g., un agente de eliminación de olores de un compuesto de la serie de las aminas), un agente de formación de núcleos (v.g., talco, y nitruro de boro), un agente antiestático, un ignifugante, un agente tensioactivo, un agente antibacteriano, un agente antifúngico, un agente aromático, un agente espumante, un agente compatibilizador, un agente para mejora de propiedades (v.g., ácido bórico o un derivado del mismo), un saborizante, y diversos polímeros [por ejemplo, una resina acrílica (v.g., un homo- o copolímero de un (met)acrilato de alquilo C₁₋₁₀ tal como un poli(metacrilato de metilo)), una resina de la serie de los policarbonatos, una resina poliolefínica, una resina de la serie de los poli(alcoholes vinílicos), y una resina de la serie de los poliésteres (v.g., un homo- o copolímero de un poliéster alifático tal como un poli(ácido D-, L- o D/L-láctico), un ácido poliglicólico, un copolímero de poli(ácido glicólico/ácido láctico)]. De estos aditivos, son particularmente preferidos el mejorador de la resistencia al impacto, el agente para mejorar la propiedad de deslizamiento, el agente colorante, y la carga. Estos aditivos pueden utilizarse individualmente o en combinación.

Mejorador de la resistencia al impacto o agente reductor del brillo

Ejemplos del mejorador de la resistencia al impacto o el agente reductor del brillo incluyen un polímero acrílico del tipo núcleo-envoltura [v.g., los polímeros núcleo-envoltura descritos en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 26705/2000 (JP-2000-26705A)], una resina de la serie de los poliuretanos (poliuretano termoplástico), y una resina de la serie de los poliésteres (poliéster termoplástico). La cantidad del mejorador de la resistencia al impacto puede ser por ejemplo aproximadamente 0 a 100 partes en peso (v.g., aproximadamente 1 a 100 partes en peso), con preferencia aproximadamente 2 a 75 partes en peso, y de modo más preferible aproximadamente 3 a 60 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetal.

Agente para mejora de la propiedad de deslizamiento

El agente para mejora de la propiedad de deslizamiento (o mejorador del deslizamiento) incluye una resina olefínica, una resina de serie de las siliconas, una resina que contiene flúor, y otras. La cantidad del mejorador del deslizamiento puede ser por ejemplo aproximadamente 0 a 50 partes en peso (v.g., aproximadamente 0,1 a 50 partes en peso), con preferencia aproximadamente 1 a 30 partes en peso, y de modo más preferible aproximadamente 3 a 20 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetal.

Agente colorante

El agente colorante incluye diversos tintes o pigmentos. Como el tinte, se prefiere un tinte disolvente, e incluye, por ejemplo, un tinte de la serie azoica, un tinte de la serie de las antraquinonas, un tinte de la serie de las ftalocianinas o un tinte de las naftoquinonas. El pigmento puede ser un pigmento inorgánico o un pigmento orgánico.

Como ejemplo del pigmento inorgánico se puede citar un pigmento de la serie del titanio (que contiene titanio), un pigmento de la serie del cinc (que contiene cinc), un negro de carbono (v.g., un negro de horno, un negro de canales, un negro de acetileno, y un negro Ketjen), un pigmento de la serie del hierro (que contiene hierro), un pigmento de la serie del molibdeno (que contiene molibdeno), un pigmento de la serie del cadmio (que contiene cadmio), un pigmento de la serie del plomo (que contiene plomo), un pigmento de la serie del cobalto (que contiene cobalto), y un pigmento de la serie del aluminio (que contiene aluminio).

El pigmento orgánico se ilustra por un pigmento de la serie azoica, un pigmento de serie de las antraquinonas, un pigmento de la serie de las ftalocianinas, un pigmento de la serie de las quinacridonas, un pigmento de la serie de los perilenos, un pigmento de la serie de las perinonas, un pigmento de la serie de las isoindolininas, un pigmento de la serie de las dioxazinas, o un pigmento de la serie de los trenos.

El agente colorante puede utilizarse individualmente, o puede utilizarse una pluralidad de estos agentes colorantes en combinación. Entre otros, el uso de un agente colorante que tiene un alto efecto de protección contra la luz [tal como un negro de carbono, un blanco de titanio (un óxido de titanio) o un pigmento de la serie de las ftalocianinas, particularmente un negro de carbono] asegura una mejora en la resistencia a la intemperie (luz) de la composición de resina de poliacetal.

ES 2 271 796 T3

La cantidad del agente colorante es, por ejemplo, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliacetil, aproximadamente 0 a 5 partes en peso (v.g., aproximadamente 0,01 a 5 partes en peso), con preferencia aproximadamente 0,1 a 4 partes en peso, y de modo más preferible aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso.

5 Carga

La composición de resina de la presente invención puede mezclarse adicionalmente con una o una combinación de una carga convencional (tal como una carga fibrosa, laminar o particulada) para mejorar las propiedades del artículo conformado. Ejemplos de la carga fibrosa incluyen una fibra inorgánica (v.g., una fibra de vidrio, una fibra de carbono, una fibra de boro, y una fibra de titanato de potasio (triquita)), una fibra orgánica (v.g., una fibra de amida), y otras. Como la fibra laminar, se pueden mencionar una escama de vidrio, una mica, un grafito, una diversidad de láminas metálicas delgadas, y otras. Ejemplos de la carga particulada incluyen un óxido metálico (v.g., óxido de cinc, y alúmina), un sulfato (v.g., sulfato de calcio, y sulfato de magnesio), un carbonato (v.g., carbonato de calcio), un vidrio (v.g., una fibra molida, una perla de vidrio, y un balón de vidrio), un silicato, (v.g., un talco, un caolín, una sílice, una diatomita, una arcilla, y una wollastonina), un sulfuro (v.g., disulfuro de molibdeno, y disulfuro de wolframio), un carburo (v.g., fluoruro de grafito, y carburo de silicio), un carbono activado, nitruro de boro, y otras.

La cantidad de la carga es, por ejemplo, aproximadamente 0 a 100 partes en peso (v.g., aproximadamente 1 a 100 partes en peso), con preferencia aproximadamente 3 a 80 partes en peso, y de modo más preferible aproximadamente 5 a 50 partes en peso, con relación a 100 partes en peso de la resina de poliacetil.

Ejemplos de la composición de resina de poliacetil típica incluyen las composiciones de resina (1) a (5) que tienen las formulaciones siguientes.

(1) Una composición de resina de poliacetil que comprende el copolímero específico de poliacetil (v.g., un copolímero de poliacetil que tiene un grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,8 mmol/kg, un polímero de formilo terminal de 0 a 1,5 mmol/kg, una proporción del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal [el primero/el último (relación molar)] de 100/0 a 10/90, un grupo terminal inestable de 0,01 a 0,4% en peso, y un índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min), y un compuesto de aminotriazina (v.g., un compuesto de la serie de las guanaminas).

(2) Una composición de resina de poliacetil que comprende el copolímero específico de poliacetil (v.g., un copolímero de poliacetil que tiene un grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,8 mmol/kg, un grupo formilo terminal de 0 a 1,5 mmol/kg, una proporción del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal [el primero/el último (relación molar)] 100/0 a 10/90, un grupo terminal inestable de 0,01 a 0,4% en peso, y un índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min), y un compuesto de urea (v.g., un compuesto de urea lineal (o de cadena) o cíclico).

Las composiciones de resina (1) y (2) anteriores comprenden usualmente un antioxidante (en particular un compuesto de la serie de los fenoles impedidos), un estabilizador de procesamiento (v.g., un éster de ácido graso de cadena larga o superior, una amida de ácido graso de cadena larga o superior, y un polioxialquilen-glicol), y un estabilizador térmico (v.g., una sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, y un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo) en muchos casos. Además, las composiciones de resina (1) y (2) anteriores pueden comprender adicionalmente un estabilizador resistente a la intemperie (v.g., un compuesto de la serie de las aminas impedidas, o un compuesto de la serie de los benzotriazoles y un compuesto de la serie de las aminas impedidas).

(3) Una composición de resina de poliacetil que comprende el copolímero específico de poliacetil (v.g., un copolímero de poliacetil que tiene un grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,8 mmol/kg, un grupo formilo terminal de 0 a 1,5 mmol/kg, una proporción del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal [el primero/el último (relación molar)] de 100/0 a 10/90, un grupo terminal inestable de 0,01 a 0,4% en peso, y un índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min) y un compuesto de aminoácido (v.g., un α -aminoácido); preferiblemente una composición de resina de poliacetil que comprende un compuesto de aminoácido solo como el inhibidor de la emisión de formaldehído.

(4) Una composición de resina de poliacetil que comprende el copolímero específico de poliacetil (v.g., copolímero de poliacetil que tiene un grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,8 mmol/kg, un grupo formilo terminal de 0 a 1,5 mmol/kg, una proporción del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal [el primero/el último (relación molar)] de 100/0 a 10/90, un grupo terminal inestable de 0,01 a 0,4% en peso, y un índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min) y un compuesto de hidrazina (v.g., un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos alifáticos, un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos alicíclicos, un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos aromáticos, y un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos polímeros); preferiblemente una composición de resina de poliacetil que comprende exclusivamente un compuesto de hidrazina como el inhibidor de la emisión de formaldehído.

(5) Una composición de resina de poliacetil que comprende el copolímero específico de poliacetil (v.g., un copolímero de poliacetil que tiene un grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,8 mmol/kg, un grupo formilo terminal de 0 a 1,5 mmol/kg, una proporción del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal [el primero/el último (relación molar)] de 100/0 a 10/90, un grupo terminal inestable de 0,01 a 0,4% en peso, y un índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min) y un compuesto amídico (en particular una resina de la serie de las poliaminas).

ES 2 271 796 T3

La composición de resina (5) anterior puede comprender otro compuesto que contiene nitrógeno básico (v.g., un compuesto de aminotriazina, un compuesto de urea (tal como biurea), y un compuesto de hidrazina) además del compuesto amídico. Adicionalmente, la composición de resina comprende además por lo general un antioxidante (particularmente, un compuesto de la serie de los fenoles impedidos) y un estabilizador de procesamiento (v.g., un éster de ácido graso de cadena larga, una amida de ácido graso de cadena larga, y un polioxialquilen-glicol) en muchos casos.

Entre estas composiciones de resina, la composición de resina (2) o (4), en la cual se utiliza el compuesto de urea o el compuesto de hidrazina como un inhibidor de la emisión de formaldehído, inhibe notablemente la cantidad de emisión de formaldehído (cantidad de emisión de formaldehído en condiciones secas y en condiciones húmedas). Por ejemplo, como se menciona más adelante, es posible que la cantidad de la emisión de formaldehído por un artículo conformado en condiciones secas (y húmedas) se reduzca a un nivel no mayor que $0,1 \mu\text{g}$ por cm^2 (en condiciones húmedas, a un nivel no mayor que $0,2 \mu\text{g}$ por cm^2) por ajuste de la clase del copolímero de poliactal (v.g., una concentración de un grupo terminal) o la proporción de un inhibidor, y adicionalmente la combinación con otro aditivo (v.g., un compuesto de la serie de los fenoles impedidos).

Incidentalmente, en estas composiciones de resina (1) a (5), el copolímero de poliactal puede ser una resina (o composición) que comprende previamente un aditivo (v.g., un compuesto que contiene nitrógeno básico tal como una resina de la serie de las poliamidas, un antioxidante tal como un compuesto de la serie de los fenoles impedidos o un compuesto de la serie de las aminas impedidas, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, y un estabilizador resistente a la intemperie), como se ha mencionado arriba.

Además, las composiciones de resina (1) a (5) pueden comprender uno o más componentes tales como el polímero núcleo-envoltura, el compuesto que contiene grupo carboxilo, la resina ionómera, o la resina fenólica modificada. Sin embargo, la composición de resina de la presente invención puede inhibir eficazmente la emisión de formaldehído sin contener el o los componentes anteriores.

Proceso de producción de la composición de resina de poliactal

La composición de resina de poliactal puede ser una mezcla particulada o una mezcla fundida, y se puede preparar mezclando un copolímero de poliactal con un inhibidor de la emisión de formaldehído (al que se hace referencia a veces en lo sucesivo simplemente como inhibidor), y en caso necesario, con otro u otros aditivos [por ejemplo, un antioxidante (v.g., un compuesto de la serie de los fenoles impedidos, y un compuesto de la serie de las aminas impedidas), un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, un estabilizador resistente a la intemperie (luz), un mejorador de la resistencia al impacto, un mejorador del deslizamiento, un agente colorante, y una carga], de manera convencional. Incidentalmente, en la mezcla particulada, es suficiente que el material particulado copolímero de poliactal (en particular pelet) coexista con el inhibidor. El término "coexistir" significa que el inhibidor puede estar presente en la proximidad del copolímero de poliactal particulado (o pelet). El método preferido para permitir que el copolímero de poliactal particulado (o pelet) "coexista" con el inhibidor incluye un método que comprende dejar que un copolímero de poliactal particulado (o pelet) coexista con un inhibidor o una mezcla madre que contiene un inhibidor; por ejemplo, un método que comprende dejar que un inhibidor se fije a un material particulado de un copolímero de poliactal (en particular un copolímero de poliactal estabilizado), y un método que comprende añadir (o mezclar) un material particulado de copolímero de poliactal a (o con) un inhibidor particulado (v.g., una mezcla madre particulada) para dar una mixtura particulada.

El método concreto de preparación de la composición de resina de poliactal (o el método de conformación o moldeo de la composición de resina de poliactal) incluye, por ejemplo, (1) un método que comprende alimentar (o suministrar) todos los componentes a través de una abertura de alimentación principal (o una abertura de suministro principal), amasar y extruir los componentes alimentados utilizando un extrusor para preparar pelets, y moldear los pelets; (2) un método que comprende alimentar el o los componentes que no contienen inhibidor alguno (v.g., uno o más componentes tales como un copolímero de poliactal, un estabilizador u otro(s) aditivo(s) a través de una abertura de alimentación principal y alimentar el o los componentes que contienen al menos un inhibidor (v.g., componentes que contienen un copolímero de poli-actal, un estabilizador y/u otro u otros aditivos además del inhibidor) desde una abertura de alimentación lateral, amasar y extruir los componentes alimentados utilizando un extrusor para preparar pelets, y moldear los pelets; (3) un método que comprende alimentar el o los componentes que contienen parte de un inhibidor (v.g., componentes que contienen un copolímero de poliactal, un estabilizador, y/u otro u otros aditivos además del inhibidor) a través de una abertura de alimentación principal y alimentar el o los componentes que contienen el o los componentes residuales u otra clase de inhibidor (v.g., componentes que contienen un copolímero de poliactal, un estabilizador, y/u otro u otros aditivos) a través de una abertura de alimentación lateral, amasar y extruir los componentes alimentados utilizando un extrusor para preparar pelets, y moldear los pelets; (4) un método que comprende fabricar una vez fabricados los pelets (mezcla madre) diferentes en formulación del artículo deseado, mezclar (diluir) los pelets en cierta proporción con otro u otros componentes, y moldear los pelets resultantes para dar un artículo conformado que tiene una formulación predeterminada; (5) un método que comprende fijar un inhibidor a un pelet de copolímero de poliactal por pulverización u otros medios, y moldear después el material resultante en un artículo conformado que tiene una formulación predeterminada; (6) un método que comprende amasar y extruir un copolímero de poliactal (que puede comprender un agente colorante) utilizando un extrusor uniaxial o biaxial para preparar pelets, y añadir y mezclar (o espolvorear) un inhibidor particulado a (o con) los pelets, y moldear el material resultante; y otros.

ES 2 271 796 T3

En particular, en los métodos de preparación anteriores de la composición de resina de poliactal, (1), (2) y (3), se prefiere mezclar en fusión (fundir-amasar) los componentes para preparar la composición de resina de poliactal utilizando un extrusor (extrusor uniaxial o biaxial) que tenga una o más aberturas de escape (v.g., una o más aberturas de escape-purga) en número no menor que 1. Además, en los métodos (2) y (3) que comprenden alimentar parte o la totalidad del inhibidor de la emisión de formaldehído por la parte media del extrusor (es decir, con alimentación lateral), es posible alimentar lateralmente el inhibidor a través de la proximidad de la abertura de escape (v.g., en el lado de aguas arriba o el lado de aguas abajo de la abertura de escape). Adicionalmente, en el paso de extrusión y preparación (o paso de mezcla en fusión), la cantidad de formaldehído emitida por el artículo conformado (o moldeado) obtenido puede reducirse todavía más por un método de preparación que comprende añadir un adyuvante de procesamiento [por ejemplo, al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por agua y un alcohol (v.g., un alcohol C₁₋₄ tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico o alcohol n-propílico)], por ejemplo mediante premezcla o infusión del adyuvante de procesamiento a través de una abertura de alimentación en el lado de aguas arriba de una abertura de escape-purga, y dejar escapar y eliminar el o los componentes volátiles que contienen el adyuvante de procesamiento por la abertura de escape (v.g., abertura de escape-purga). La cantidad de agua y/o el alcohol a añadir como tal adyuvante de procesamiento es por lo general aproximadamente 0 a 20 partes en peso, con preferencia aproximadamente 0,01 a 10 partes en peso, y de modo más preferible aproximadamente 0,1 a 5 partes en peso, con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal.

En particular, en el caso de la mezcla en fusión del copolímero de poliactal y el inhibidor de la emisión de formaldehído (en particular, al menos un inhibidor de la emisión de formaldehído seleccionado del grupo constituido por un compuesto de urea y un compuesto de la serie de las hidrazidas) utilizando un extrusor, dado que la tasa de atrapamiento de formaldehído del inhibidor de la emisión de formaldehído (en particular, un compuesto de urea, o un compuesto de la serie de las hidrazidas) es alta y, en contraste, la cantidad de atrapamiento de formaldehído es limitada, el método utilizado preferiblemente es un método de extrusión y preparación que comprende alimentar lateralmente el inhibidor de la emisión de formaldehído a través de una abertura de alimentación lateral del extrusor, y/o un método de extrusión y preparación que comprende ajustar un tiempo de amasado en fusión o mezcla en fusión (tiempo de residencia de los componentes) en el extrusor como un tiempo breve (v.g., no más largo que 300 segundos, preferiblemente no más largo que 250 segundos, más preferiblemente no más largo que 200 segundos, y en particular aproximadamente 10 a 150 segundos).

Incidentalmente, en la preparación de una composición para uso en un artículo conformado, la mezcla de un copolímero de poliactal en polvo (particulado) como sustrato (v.g., un polvo (particulado) obtenido por trituración de una parte o la totalidad de la resina de poliactal) con otros componentes (v.g., un inhibidor de la emisión de formaldehído, un compuesto fenólico impedido, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, un estabilizador a la intemperie (luz) un mejorador de la resistencia al impacto o un agente reductor del brillo, un mejorador de deslizamiento, un agente colorante y una carga) seguido por amasado en fusión mejora el grado de dispersión de los aditivos y por consiguiente es ventajosa.

La composición de resina de poliactal de la presente invención logra que la emisión de formaldehído debida a la oxidación o descomposición térmica o análogos del copolímero de poliactal se reduce notablemente o se inhiba y que el ambiente de trabajo se favorezca o mejore particularmente en el paso de moldeo y procesamiento (en particular, un paso de moldeo y procesamiento en fusión). Además, los productos de deposición o descomposición o aditivos en el molde (depósitos de molde), la eflorescencia o la exudación de tales productos o aditivos por un artículo conformado pueden reducirse considerablemente o inhibirse, y pueden resolverse diversos problemas en el paso de moldeo y procesamiento. Por esta razón, la composición de resina de la presente invención es útil en la fabricación de una diversidad de artículos conformados por un método de moldeo convencional tal como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por conversión, moldeo por soplado, moldeo a vacío, moldeo en espuma, moldeo con rotación, y moldeo con inyección de gas.

Artículo conformado

El artículo de resina de poliactal de la presente invención formado a partir de la composición de resina de poliactal arriba mencionada comprende (contiene) un copolímero específico de poliactal y un inhibidor de la emisión de formaldehído en combinación, y tiene una estabilidad excelente en un proceso de extrusión y/o moldeo, exhibiendo una cantidad de emisión (o generación) de formaldehído extremadamente pequeña. Dicho de otro modo, los artículos conformados moldeados a partir de las resinas convencionales de poliactal que contienen antioxidantes y otros estabilizadores liberan cantidades relativamente grandes de formaldehído, causan corrosión y alteración del color, y contaminan el entorno vital y de trabajo. Por ejemplo, la emisión de formaldehído por los artículos de resina de poliactal comerciales ordinarios es aproximadamente 2 a 5 μg por cm^2 de superficie en condiciones secas (en una atmósfera seca de temperatura constante) y aproximadamente 3 a 6 μg por cm^2 de superficie en condiciones húmedas (en una atmósfera cargada de humedad a temperatura constante).

Por el contrario, la composición de resina de poli-actal de la presente invención reduce eficazmente la cantidad de emisión de formaldehído por un artículo conformado por adición del inhibidor de la emisión de formaldehído en una cantidad menor que en las resinas convencionales. Adicionalmente, la cantidad de emisión de formaldehído puede inhibirse hasta un nivel no logrado previamente por adición de al menos un inhibidor de la emisión de formaldehído seleccionado del grupo constituido por el compuesto de aminotriazina, el compuesto de urea y el compuesto de hidrazina o por utilización del compuesto amídico en combinación con el o los inhibidores.

ES 2 271 796 T3

De modo más específico, en condiciones secas, la emisión de formaldehído no es mayor que 1,5 μg por cm^2 de superficie del artículo conformado en condiciones secas, preferiblemente no mayor que 1,0 μg (v.g., aproximadamente 0 a 1,0 μg), de modo más preferiblemente aproximadamente no mayor que 0,6 μg (v.g., aproximadamente 0 a 0,6 μg), y por lo general aproximadamente 0,001 a 1,0 μg . En particular, es posible lograr una cantidad de emisión de formaldehído, por ejemplo, no mayor que 0,1 μg , v.g., aproximadamente 0 a 0,09 μg , de modo preferible aproximadamente 0,005 a 0,09 μg (v.g., aproximadamente 0,008 a 0,09 μg), y de modo más preferible aproximadamente 0,005 a 0,08 μg , por cm^2 de superficie del artículo conformado, ajustando particularmente la clase del copolímero de poliacetil, una combinación de un inhibidor de la emisión de formaldehído a utilizar u otro u otros aditivos (v.g., un compuesto de la serie de los fenoles impedidos, un estabilizador de procesamiento, y un estabilizador térmico), o una proporción de los mismos.

Además, en condiciones húmedas, la emisión de formaldehído no es mayor que 2,5 μg (aproximadamente 0 a 2 μg) por cm^2 de superficie del artículo conformado, con preferencia no mayor que 1,2 μg (v.g., aproximadamente 0 a 1,2 μg), de modo más preferible no mayor que 0,4 μg (v.g., aproximadamente 0 a 0,4 μg), en particular aproximadamente 0 a 0,2 μg , y por lo general aproximadamente 0,001 a 1,2 μg . En particular, es posible lograr una cantidad de emisión de formaldehído, por ejemplo, no mayor que 0,2 μg , v.g., aproximadamente 0 a 0,15 μg , con preferencia aproximadamente 0,005 a 0,1 μg (v.g., aproximadamente 0,01 a 0,1 μg), y de modo más preferible aproximadamente 0,005 a 0,09 μg , por cm^2 de superficie del artículo conformado, ajustando particularmente la clase del copolímero de poliacetil, una combinación de un inhibidor de la emisión de formaldehído a utilizar u otro u otros aditivos (v.g., un compuesto de la serie de los fenoles impedidos), o una proporción de los mismos.

El artículo conformado de la resina de poliacetil de acuerdo con la presente invención debería exhibir la emisión de formaldehído arriba mencionada tanto en condiciones secas como en condiciones húmedas. En particular, un artículo conformado que exhibe el nivel de emisión de formaldehído anterior en condiciones tanto secas como húmedas se utiliza preferiblemente como un material que puede adoptarse para un ambiente más severo.

La emisión de formaldehído en condiciones secas puede determinarse como sigue.

Después que el artículo conformado de resina de poliacetil se corta en caso necesario y se mide su superficie, una porción adecuada del artículo (v.g., la cantidad equivalente a una superficie de aproximadamente 10 a 50 cm^2) se introduce en un recipiente (20 ml de capacidad) que se cierra herméticamente y se deja en reposo (o se mantiene) a una temperatura de 80°C durante 24 horas. A continuación, este recipiente herméticamente cerrado se carga con 5 ml de agua y se ensaya el formaldehído en la solución acuosa de acuerdo con el método JIS K0102, 29 (bajo el encabezamiento de Formaldehído) para calcular la emisión de formaldehído por unidad de superficie del artículo conformado ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

La emisión de formaldehído en condiciones húmedas puede determinarse como sigue.

Después que el artículo conformado de una resina de poliacetil se corta en caso necesario y se mide la superficie, una porción adecuada del artículo conformado (v.g. la cantidad equivalente a una superficie de aproximadamente 10 a 100 cm^2) se suspende de la tapa de un recipiente susceptible de cierre hermético (de 1 l de capacidad) que contiene 50 ml de agua destilada. Después de cerrar herméticamente el recipiente, se deja en reposo el mismo (o se mantiene) en una estufa a temperatura constante de 60°C durante 3 horas. Después de ello, se deja en reposo el recipiente a la temperatura ambiente durante 1 hora y se ensaya el formaldehído en la solución acuosa contenida en el recipiente de acuerdo con el método JIS K0102, 29 (bajo el encabezamiento de Formaldehído) para calcular la emisión de formaldehído por unidad de superficie del artículo ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

La limitación cuantitativa anterior concerniente a la emisión de formaldehído en la presente invención es válida para el copolímero de poliacetil que tiene una cualidad específica y el inhibidor de la emisión de formaldehído específico están contenidos no sólo para artículos conformados disponibles a partir de composiciones de resina de poliacetil que comprenden los aditivos convencionales (estabilizador convencional, agente de desmoldeo, etc.), sino también para artículos conformados moldeados a partir de composiciones de resina comparables que contienen una carga inorgánica y/u otros polímeros, aun cuando únicamente una parte principal de la superficie del artículo (por ejemplo, 50 a 100% de la superficie total) está constituida por la resina de poliacetil (por ejemplo, un artículo multi-colorado o un artículo recubierto).

El artículo conformado de acuerdo con la presente invención encuentra aplicación en cualquier campo de uso donde el formaldehído sea perjudicial (por ejemplo puños y palancas para uso como piezas de bicicleta) y puede utilizarse también ventajosamente como partes y miembros en una diversidad de campos que incluyen piezas de automóviles, partes de componentes eléctricos y electrónicos (componente excitador y componente excitado), piezas, elementos arquitectónicos y piezas de instalación de oleoductos, piezas de productos domésticos y cosméticos, y piezas de dispositivos médicos (para uso diagnóstico o terapéutico).

Más específicamente, las piezas de automóvil incluyen pero sin carácter limitante piezas interiores de vehículos tales como el tirador interior, la abertura de la tubería principal de combustible, la hebilla del cinturón de seguridad, el circuito de asistencia, diversos interruptores, mandos, palancas, y abrazaderas; partes del sistema eléctrico tales como medidores y conectores; partes eléctricas y electrónicas del interior de los vehículos o montajes relacionados con el

equipo de audio y el equipo de navegación del vehículo, partes en contacto con metales, típicamente la placa portadora del regulador de las ventanas, partes mecánicas tales como las partes accionadoras del cierre de las puertas, partes de espejos, partes del sistema motor del limpiaparabrisas, y partes del sistema de combustible.

5 Las partes de componentes eléctricos o electrónicos (las partes mecánicas) incluyen, por ejemplo, partes o miembros constituidos con artículos conformados de artículos de resina de poliacetil y provistos de cierto número de contactos metálicos (v.g. equipos de audio tales como el grabador de cintas de casete, el equipo de vídeo tal como el grabador de cintas de vídeo (VTR), cámaras de 8 mm u otras cámaras de vídeo, etc., equipo de automatización de oficinas (OA) tal como máquinas copiadoras, facsímiles, procesadores de textos, ordenadores, juguetes accionados por la fuerza impulsora de un motor eléctrico o un resorte, un teléfono, o un teclado como accesorio de un ordenador o análogos).

15 Específicamente, pueden mencionarse el chasis, los engranajes, palancas, levas, poleas, y cojinetes. Adicionalmente, la invención es aplicable a partes de medios de grabación ópticos y magnéticos fabricadas al menos parcialmente de resina moldeada de poliacetil (v.g. casete de cinta magnética de película metálica delgada, cartuchos de discos magnéticos, cartuchos de discos ópticomagnéticos, etc.) y más particularmente, la casete de cinta metálica para música, casete de cinta digital de audio, casete de cinta de vídeo de 8 mm, cartuchos de discos flexibles (R), cartuchos de minidisco, etc. Como partes específicas de medios ópticos y magnéticos pueden mencionarse partes de casetes de cinta (cuerpo de la casete de cinta, carrete, cubo, guía, rodillo, obturador, tapa, etc.) y partes de cartuchos de disco (cuerpo del cartucho de disco (caja), obturador, placa de apriete, etc.).

20 Adicionalmente, el artículo conformado de una resina de poliacetil de acuerdo con la presente invención puede utilizarse ventajosamente en elementos arquitectónicos y partes de oleoductos tales como piezas de equipo de iluminación, elementos arquitectónicos interiores (tales como adaptadores, accesorios, muebles), tuberías, llaves, grifos, partes relacionadas con salas de reposo (lavabos), etc., una amplia gama de productos relacionados con la vida diaria, productos cosméticos, y dispositivos médicos, por ejemplo sujetadores (tales como sujetadores de deslizamiento, sujetadores de resorte, sujetadores de gancho y lazo, sujetadores de raíl), papelería, estuches de lápices de grietas o estuches de lápices de labios, dispositivos de limpieza, depuradores de agua, toberas de pulverización, dispositivos o recipientes de pulverización, recipientes de aerosol, recipientes en general, contenedores de jeringuillas, etcétera.

25 Dado que la composición de resina de poliacetil de la presente invención comprende (contiene) un copolímero de poliacetil de alta calidad y un inhibidor de la emisión de formaldehído, la composición de resina de poliacetil logra una mejora notable de la estabilidad térmica en un proceso de conformación o moldeo del copolímero de poliacetil. Además, la adición de una pequeña cantidad del inhibidor arriba mencionado permite suprimir o inhibir la emisión de formaldehído por la resina de poliacetil y un artículo de la misma, dando como resultado un nivel extremadamente bajo de emisión, y permite mejorar de modo excelente el entorno circundante (v.g., entorno de trabajo y entorno de utilización). Adicionalmente, la composición de resina de poliacetil de la presente invención puede inhibir la emisión de formaldehído incluso en condiciones severas suprimiendo: la deposición de productos de descomposición en el molde (depósitos de molde); la eflorescencia o exudación de tales productos por un artículo conformado; y el envejecimiento térmico o deterioro del artículo, contribuyendo así a la mejora de la calidad y moldeabilidad del artículo conformado.

30 Adicionalmente, la incorporación de otro u otros aditivos (v.g., un antioxidante tal como un compuesto de la serie de los fenoles impedidos o un compuesto de la serie de las aminas impedidas, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, un estabilizador resistente a la intemperie (luz), un mejorador de la resistencia al impacto, un mejorador del deslizamiento, un agente colorante, y una carga) inhibe la cantidad de emisión de formaldehído a un nivel extremadamente bajo, y asegura la obtención de una composición de resina de poliacetil y un artículo moldeado formado a partir de la composición, que están mejorados en propiedades tales como resistencia a la intemperie (luz), resistencia al impacto y propiedad de deslizamiento.

35 La presente invención es aplicable preferiblemente para cualquier campo de uso en el cual sea perjudicial el formaldehído, v.g., para piezas de automóviles, piezas de componentes eléctricos y electrónicos, elementos arquitectónicos y piezas de instalación de oleoductos, piezas de productos domésticos y cosméticos, y piezas de dispositivos médicos (para uso en diagnóstico o terapéutico).

Ejemplos

40 Los ejemplos siguientes tienen por objeto describir esta invención con mayor detalle y no deben interpretarse de modo alguno como definidores del alcance de la invención.

45 Incidentalmente, haciendo referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos, la cantidad de emisión de formaldehído por los artículos conformados (o moldeados) en condiciones secas y húmedas (mojadas) se evaluó por los métodos siguientes.

65

ES 2 271 796 T3

Cantidad de emisión de formaldehído por el artículo conformado en condiciones secas

5 Cada muestra de resina constituida por 10 piezas de ensayo (una pieza de ensayo: 2 mm x 2 mm x 50 mm; superficie total: aproximadamente 50 cm²) se puso en un recipiente (capacidad 20 ml) que se cerró herméticamente y se calentó en una estufa de temperatura constante a 80°C durante 24 horas. Después de enfriar al aire hasta la temperatura ambiente, se inyectaron 5 ml de agua destilada en el recipiente utilizando una jeringuilla. El contenido de formaldehído de esta solución acuosa se determinó de acuerdo con JIS K0102, 29 (bajo el encabezamiento de Formaldehído) y se calculó la emisión de formaldehído gaseoso por unidad de superficie (µg/cm²).

Cantidad de emisión de formaldehído por el artículo conformado en condiciones húmedas

15 Una pieza de ensayo en forma de placa (100 mm x 40 mm x 2 mm; superficie total de 85,6 cm²) se suspendió del tapón o la tapa de una botella de polietileno (capacidad 1 l) que contenía 50 ml de agua destilada. La botella se cerró herméticamente y se dejó en reposo en una estufa de temperatura constante a 60°C durante 3 horas, seguido por reposo durante 1 hora a la temperatura ambiente. El contenido de formaldehído de la solución acuosa contenida en la botella se determinó de acuerdo con JIS K0102, 29 (bajo el encabezamiento de Formaldehído) y se calculó la emisión de formaldehído gaseoso por unidad de superficie del artículo (µg/cm²).

20 Ejemplos 1 a 9, 12 a 18, 21, 22, 25, 26, y 28 a 30

25 A 100 partes en peso de un copolímero de poliacetal que tenía una característica de polímero representada por un índice específico se añadieron en forma de premezcla (o se mezclaron previamente), un inhibidor de la emisión de formaldehído, un antioxidante, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, un agente colorante, un estabilizador de resistencia a la intemperie (luz) y un adyuvante de procesamiento (agua) en las proporciones que se indican en las Tablas 1 y 2. Con respecto a cada una de las mezclas así obtenidas, la mezcla se suministró a través de una abertura de alimentación principal de un extrusor biaxial (30 mm de diámetro) que tenía una abertura de purga, y se mezcló en fusión (condición de extrusión: L/D = 35, temperatura de extrusión: 200°C, frecuencia de rotación del tornillo: 100 rpm, vacío de purga: 70 cm Hg, tasa de descarga: 15 kg/h, y tiempo de residencia: 100 segundos) para preparar una composición peletizada.

Ejemplo 10, 11, 19, 20, 27, 31, y 32

35 Con 95 partes en peso de un copolímero de poliacetal que tenía una característica de polímero representada por un índice específico se mezclaron un antioxidante, un estabilizador de procesamiento, un estabilizador térmico, un estabilizador de resistencia a la intemperie (luz) y un agente colorante en las proporciones que se indican en las Tablas 1 y 2 para preparar materiales premezclados. Con respecto a cada uno de los materiales premezclados así obtenidos, el material se suministró a través de una abertura de alimentación principal de un extrusor biaxial (30 mm de diámetro) que tenía una abertura de purga, y se mezcló en fusión (condición de extrusión: L/D = 35, temperatura de extrusión: 200°C, frecuencia de rotación del tornillo: 100 rpm, vacío de purga: 70 cm Hg, tasa de descarga: 15 kg/h, y tiempo de residencia: 100 segundos) y adicionalmente se introdujo como alimentación lateral un material mezclado que contenía 5 partes en peso de un copolímero de poliacetal particulado que tenía una característica de polímero representada por un índice específico y un inhibidor de la emisión de formaldehído a través de una abertura de alimentación lateral en el lado de aguas abajo de la abertura de purga en el extrusor para preparar una composición peletizada.

45 A partir de los pelets así obtenidos, se fabricaron piezas de ensayo prescritas con una máquina de moldeo por inyección, y se midió la cantidad de emisión de formaldehído por cada una de las piezas de ensayo prescritas. Los resultados se muestran en las Tablas 1 a 3.

50 Ejemplos 23 y 24

55 Cien (100) partes en peso de un pelet de copolímero de poliacetal que tenía una característica de polímero representada por un índice específico y un inhibidor de la emisión de formaldehído se pusieron en una bolsa de polietileno en las proporciones indicadas en la Tabla 2 y se mezclaron para preparar composiciones de pelets mixtas. A partir de las composiciones de pelets, se fabricaron las piezas de ensayo prescritas con una máquina de moldeo por inyección, y se midió la cantidad de emisión de formaldehído de cada una de las piezas de ensayo prescritas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

60 Ejemplo 33

65 El pelet de la composición de resina de poliacetal obtenido en el Ejemplo 8 se suministró a través de una abertura de alimentación principal de un extrusor biaxial (30 mm de diámetro) que tenía una abertura de purga, y se mezcló en fusión (condición de extrusión: L/D = 35, temperatura de extrusión: 200°C, frecuencia de rotación del tornillo: 100 rpm, vacío de purga: 70 cm Hg, y tasa de descarga: 15 kg/h. Este procedimiento se realizó dos veces para dar una composición peletizada (tiempo de residencia total: 300 segundos).

ES 2 271 796 T3

A partir del pelet, se fabricó una pieza de ensayo prescrita con una máquina de moldeo por inyección, y se midió la cantidad de emisión de formaldehído por la pieza de ensayo prescrita. La cantidad de emisión de formaldehído era $0,23 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ en condiciones secas y $0,50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ en condiciones húmedas.

5 Ejemplo 34

Se condujo el tratamiento de extrusión del mismo modo que en el Ejemplo 33 excepto que se utilizó el pelet de la composición de resina de poliacetal obtenido en el Ejemplo 13 en lugar del pelet de la composición de resina de poliacetal obtenida en el Ejemplo 8 para dar una composición peletizada amasada en fusión durante un tiempo prolongado (tiempo de residencia total: 300 segundos). A partir del pelet, se fabricó una pieza de ensayo prescrita con una máquina de moldeo por inyección, y se midió la cantidad de emisión de formaldehído por la pieza de ensayo prescrita. La cantidad de emisión de formaldehído era $0,55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ en condiciones secas y $0,85 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ en las condiciones húmedas.

15 Ejemplos Comparativos 1 a 8

Para comparación, se evaluaron las muestras siguientes como se ha descrito arriba: muestras preparadas sin adición de inhibidores de la emisión de formaldehído, y muestras preparadas con o sin adición de un inhibidor de la emisión de formaldehído a un copolímero de poliacetal diferente en el índice de polímero característico de los ejemplos anteriores. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Los copolímeros de poliacetal, los inhibidores de la emisión de formaldehído, los compuestos de la serie de los fenoles impedidos, los compuestos de la serie de las aminas impedidas, los estabilizadores de procesamiento, los estabilizadores térmicos, los agentes colorantes y los estabilizadores de la resistencia a la intemperie (luz) utilizados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos son como sigue.

1. Copolímero de poliacetal "a"

(a-1): Copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal que tenía un grupo hemiformal terminal de $0,35 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo formilo terminal de $0,1 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo terminal inestable de $0,12\%$ en peso y un índice de fluidez de $9 \text{ g}/10 \text{ min}$].

(a-2): Copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal que contenía $0,03\%$ en peso de bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato de trietilenglicol], y que tenía un grupo hemiformal terminal de $0,35 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo formilo terminal de $0,7 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo terminal inestable de $0,23\%$ en peso y un índice de fluidez de $9 \text{ g}/10 \text{ min}$].

(a-3): Copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal que contenía $0,05\%$ en peso de tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol], y que tenía un grupo hemiformal terminal de $0,40 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo formilo terminal de $1,0 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo terminal inestable de $0,20\%$ en peso y un índice de fluidez de $9 \text{ g}/10 \text{ min}$].

(a-4): Copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal que contenía $0,2\%$ en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, y que tenía un grupo hemiformal terminal de $0,52 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo formilo terminal de $1,3 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo terminal inestable de $0,24\%$ en peso y un índice de fluidez de $9 \text{ g}/10 \text{ min}$].

(a-5): Copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal que contenía $0,3\%$ en peso de bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato de trietilen-glicol], $0,05\%$ en peso de una resina de nailon 66 que tenía un tamaño medio de partícula de $3 \mu\text{m}$, $0,05\%$ en peso de estearato de calcio y $0,05\%$ en peso de diestearato de etilen-glicol, y que tenía un grupo hemiformal terminal de $0,53 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo formilo terminal de $0,4 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo terminal inestable de $0,15\%$ en peso y un índice de fluidez de $9 \text{ g}/10 \text{ min}$].

(a-6): Copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal que contenía $0,3\%$ en peso de bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato de trietilen-glicol], $0,05\%$ en peso de resina de nailon 6-66-610 (fabricada por Du Pont, "Elvamide 8063[®]"), $0,10\%$ en peso de citrato de calcio y $0,20\%$ en peso de etileno-diestearil-amida, y que tenía un grupo hemiformal terminal de $0,29 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo formilo terminal de $0,4 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo terminal inestable de $0,15\%$ en peso y un índice de fluidez de $9 \text{ g}/10 \text{ min}$].

(a-7): Copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal que contenía $0,05\%$ en peso de tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol], y que tenía un grupo hemiformal terminal de $0,82 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo formilo terminal de $2,4 \text{ mmol}/\text{kg}$, un grupo terminal inestable de $0,52\%$ en peso y un índice de fluidez de $9 \text{ g}/10 \text{ min}$].

Incidentalmente, una cantidad de un grupo hemiformal terminal y la de un grupo formilo terminal en un copolímero de poliacetal se mostraron como valores (mmol/kg) determinados de acuerdo con una manera descrita en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 11143/2001 (JP-2001-11143A) utilizando un aparato AVANCE400-tipoFT-MMR (fabricado por Bruker).

ES 2 271 796 T3

Además, se mostró el índice de fluidez como un valor (g/10 min) determinado en condiciones de 190°C y 2169 g, basado en ASTM-D1238.

5 2. Inhibidor de la emisión de formaldehído “b”

(b-1): Benzoguanamina

(b-2): CTU-guanamina [fabricado por Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.]

10

(b-3): Ftaloguanamina

(b-4): 2,4-Diamino-6-(2'-undecilimidazolil-1')-etil-s-triazina [fabricada por Shikoku Chemical Corp., “CURE-ZOL C11Z-A”]

15

(b-5): Biurea

(b-6): L-Histidina

20

(b-7): Alantoína

(b-8): Hidrazida esteárica

(b-9): Dihidrazida del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico

25

(b-10): Dihidrazida del diácido dodecanoico

(b-11): Dihidrazida del ácido 2,6-naftalenodicarboxílico

30

(b-12): Hidracida poliacrítica [fabricada por Otsuka Chemical Co., Ltd., APA]

(b-13): Nailon 6-66-610 [Fabricado por Du Pont, “Elvamide 8063®”]

35

(b-14): Hidrotalcita que soporta 10% en peso de dihidrazida sebáica [hidrotalcita (fabricada por Kyowa Chemical Industry Co., Ltd., “DMT-4A”)]

3. Compuesto de la serie de los fenoles impedidos “c”

40

(c-1): Bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilen-glicol

(c-2): Tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato] de pentaeritritol

(c-3): 2,2'-Metilenobis(4-metil-6-t-butilfenol)

45

4. Estabilizador de procesamiento “d”

(d-1): Etileno-bis-estearil-amida

50

(d-2): Montanato [fabricado por Toyo-Petrolite Co., Ltd., “LUZA WAX-EP”]

(d-3): Poli(óxido de etileno) [peso molecular medio numérico: 35000]

55

5. Estabilizador térmico [ácido carboxílico orgánico, sal metálica de ácido carboxílico orgánico, sal de metal alcali-notérreo] “e”

(e-1): 12-Hidroxiestearato de calcio

60

(e-2): Estearato de magnesio

(e-3): Óxido de magnesio

65

(e-4): Citrato de calcio

(e-5): Ionómero [fabricado por Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd., “Himilan 1702”]

ES 2 271 796 T3

(e-6): Copolímero etileno-ácido metacrílico [fabricado por Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd., "NUCREL N0908C"]

5 6. *Agente colorante "f"*

(f-1): Negro de carbono (negro de acetileno)

10 (f-2): Óxido de titanio

7. *Estabilizador resistente a la intemperie (luz) "g"*

15 (g-1): 2-[2'-Hidroxi-3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol

(g-2): Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato

20 8. *Adyuvante de procesamiento "h"*

(h-1): Agua destilada

25

(Tabla pasa a página siguiente)

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1

		Ejemplos										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Copolímero de poliacetato "a" (partes en peso)	a-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	a-2											
Inhibidor de la emisión de formaldehído "b" (partes en peso)	b-1	1,0	0,5	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,05
	b-2											
Antioxidante "c" (partes en peso)	c-1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	c-2											
Estabilizador de procesamiento "d" (partes en peso)	d-1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	d-2											
Estabilizador térmico "e" (partes en peso)	e-1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,03	0,1	0,03	0,1	0,03	0,03
	e-2											
Agente colorante "f" (partes en peso)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estabilizador resistente a la intemperie (luz) "g" (partes en peso)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Adyuvante de procesamiento "h" (partes en peso)		-	-	-	-	h-1 2,0	-	-	-	-	-	-
Cantidad de emisión de formaldehído seco (µg/cm ²)		0,14	0,17	0,14	0,25	0,22	0,23	0,23	0,03	0,07	0,04	0,03
Cantidad de emisión de formaldehído húmedo (µg/cm ²)		0,13	0,19	0,12	0,22	0,20	0,24	0,25	0,06	0,08	0,08	0,07

Tabla 2

	Ejemplos											
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Copolimero de poliacetato "a" (partes en peso)	a-1 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-3 100	a-3 100	a-3 100	a-3 100	a-3 100	a-4 100	a-5 100
Inhibidor de la emisión de formaldehído "b" (partes en peso)	b-9 0,3	b-10 0,1	b-11 0,3	b-12 0,3	b-13 0,1	b-1 1,0	b-2 0,3	b-5 0,1	b-10 0,2	b-1 1,0	b-2 0,3	b-2 0,3
Antioxidante "c" (partes en peso)	c-1 0,3	c-1 0,3	c-3 0,3	c-1 0,3	c-1 0,5	c-1 0,3	c-1 0,3	c-1 0,3	c-3 0,3	c-1 0,3	c-1 0,3	c-1 0,3
Estabilizador de procesamiento "d" (partes en peso)	d-3 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2	d-2 0,2	d-1 0,2	d-2 0,2	d-2 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2	d-2 0,2	d-2 0,2
Estabilizador térmico "e" (partes en peso)	e-1 0,03	e-4 0,03	e-1 0,03	e-4 0,03	e-4 0,03	e-2 0,03	e-2 0,03	e-3 0,03	e-4 0,03	e-5 0,05	e-6 0,05	e-6 0,05
Agente colorante "f" (partes en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estabilizador resistente a la intemperie (luz) "g" (partes en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Adyuvante de procesamiento "h" (partes en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cantidad de emisión de formaldehído seco (µg/cm ²)	0,04	0,04	0,02	0,03	2,72	0,14	0,17	0,02	0,02	0,14	0,14	0,23
Cantidad de emisión de formaldehído húmedo (µg/cm ²)	0,08	0,08	0,06	0,07	0,33	0,14	0,19	0,06	0,05	0,17	0,17	0,07

Tabla 3

	Ejemplos											
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32		
Copolimero de poliacetil "a" (partes en peso)	a-5 100	a-5 100	a-6 100	a-6 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100	a-2 100
Inhibidor de la emisión de formaldehído "b" (partes en peso)	b-5 0,05	b-14 0,50	b-1 0,3	b-5 0,10	b-10 0,05	b-1 1,0	b-1 1,0	b-1 0,3	b-2 0,3	b-5 0,2	b-10 0,3	b-10 0,3
Antioxidante "c" (partes en peso)	-	-	-	-	c-1 0,3	c-1 0,3	c-1 0,03	c-1 0,03	c-1 0,03	c-1 0,03	c-1 0,03	c-1 0,03
Estabilizador de procesamiento "d" (partes en peso)	-	-	-	-	d-1 0,2	d-1 0,2	d-2 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2
Estabilizador térmico "e" (partes en peso)	-	-	-	-	e-1 0,1	e-1 0,1	e-1 0,1	e-1 0,1	e-1 0,1	e-3 0,03	e-4 0,03	e-4 0,03
Agente colorante "f" (partes en peso)	-	-	-	-	-	f-1 0,5	-	-	-	-	f-2 0,5	f-2 0,5
Estabilizador resistente a la intemperie (luz) "g" (partes en peso)	-	-	-	-	-	-	-	g-1 0,4	g-2 0,2	g-1 0,4	g-2 0,2	g-1 0,4
Ayudante de procesamiento "h" (partes en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cantidad de emisión de formaldehído seco (µg/cm ³)	0,03	0,05	0,24	0,02	0,13	0,18	0,32	0,38	0,03	0,06	0,06	0,06
Cantidad de emisión de formaldehído húmedo (µg/cm ²)	0,04	0,08	0,06	0,05	0,10	0,19	0,27	0,39	0,07	0,08	0,08	0,08

Tabla 4

		Ejemplos Comparativos							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Copolimero de poliacetato "a"	(partes en peso)	a-1 100	a-2 100	a-2 100	a-7 100	a-7 100	a-7 100	a-7 100	a-7 100
Inhibidor de la emisión de formaldehído "b"-	(partes en peso)	-	-	-	-	b-1 1,0	b-7 0,2	b-10 0,3	b-2 0,3
Antioxidante "c"	(partes en peso)	c-1 0,3	c-1 0,3	c-1 0,03	-	-	-	-	c-1 0,03
Estabilizador de procesamiento "d"	(partes en peso)	d-1 0,2	d-1 0,2	d-1 0,2	-	-	-	-	-
Estabilizador térmico "e"	(partes en peso)	e-1 0,1	e-1 0,1	e-1 0,1	-	-	-	-	-
Agente colorante "f"	(partes en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-
Estabilizador resistente a la intemperie (luz) "g"	(partes en peso)	-	-	g-1 0,4	g-2 0,2	-	-	-	-
Adyuvante de procesamiento "h"	(partes en peso)	-	-	-	-	-	-	-	-
Cantidad de emisión de formaldehído seco (µg/cm ²)		4,00	2,80	2,54	9,74	2,37	5,14	4,30	1,09
Cantidad de emisión de formaldehído húmedo (µg/cm ²)		1,58	1,35	2,30	3,29	1,76	4,60	5,32	1,68

ES 2 271 796 T3

Es evidente por las Tablas que, en comparación con la cantidad de emisión de formaldehído de las composiciones de resina de los Ejemplos Comparativos, la de las composiciones de resina correspondientes a los Ejemplos está disminuida o reducida considerablemente, y que el entorno circundante puede mejorarse drásticamente. Además, en el caso de la utilización del compuesto de urea o el compuesto de la serie de las hidrazidas, cuanto más corto es el tiempo de residencia en el extrusor, tanto menor es la cantidad de emisión de formaldehído.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliactal que comprende un copolímero de poliactal, un inhibidor de la emisión de formaldehído, un antioxidante, un estabilizador de procesamiento y un estabilizador térmico,

en la cual

(i) el copolímero de poliactal tiene un grupo hemiformal terminal en una proporción no mayor que 1 mmol/kg, un grupo formilo terminal en una proporción no mayor que 2 mmol/kg, y un índice de fluidez de 0,1 a 100 g/10 min,

(ii) el antioxidante comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de los fenoles impedidos y un compuesto de la serie de las aminas impedidas, y la proporción del antioxidante es 0,001 a 5 partes en peso con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal,

(iii) el estabilizador de procesamiento comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un ácido graso de cadena larga o un derivado del mismo, un polioxialquilen-glicol, y un compuesto de la serie de las siliconas, y la proporción del estabilizador de procesamiento es 0,001 a 10 partes en peso con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal,

(iv) el estabilizador térmico comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de las fosfinas, un ácido carboxílico orgánico o una sal metálica del mismo, un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, una hidrotalcita y una zeolita, y la proporción del estabilizador térmico es 0,001 a 10 partes en peso con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal.

2. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la relación molar del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal es 100/0 a 5/95.

3. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el copolímero de poliactal tiene adicionalmente un grupo terminal inestable no mayor que 0,5% en peso.

4. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el copolímero de poliactal tiene el grupo hemiformal terminal de 0,05 a 0,8 mmol/kg, el grupo formilo terminal de 0 a 1,5 mmol/kg, la relación molar del grupo hemiformal terminal con relación al grupo formilo terminal de 100/0 a 10/90, un grupo terminal inestable de 0,01 a 0,4% en peso, y el índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min.

5. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el inhibidor de la emisión de formaldehído comprende al menos un compuesto que tiene un átomo de hidrógeno activo y seleccionado del grupo constituido por un compuesto que contiene nitrógeno básico, un compuesto que contiene un grupo metileno activo, y un compuesto de polifenol.

6. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el inhibidor de la emisión de formaldehído comprende al menos un compuesto que contiene nitrógeno básico seleccionado del grupo constituido por un compuesto de aminotriazina, un compuesto de guanidina, un compuesto de urea, un compuesto de hidrazina, un compuesto de aminoácido, un compuesto de aminoalcohol, un compuesto de imida, y un compuesto de amida.

7. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el inhibidor de la emisión de formaldehído comprende al menos un compuesto que contiene nitrógeno básico seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de las guanaminas, un compuesto de urea lineal, un compuesto de urea cíclico, un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos, un α -, β -, γ -, o δ -aminoácido, una resina de la serie de las poliamidas, y una resina de la serie de las amidas de ácido poli(met)acrílicos.

8. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el inhibidor de la emisión de formaldehído comprende

al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de las guanaminas, un compuesto de urea lineal, un compuesto de urea cíclico, y un compuesto de la serie de las hidrazidas de ácidos carboxílicos, y

al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por una resina de la serie de las poliamidas y una resina de la serie de las amidas de ácido poli(met)-acrílico.

9. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la proporción del inhibidor de la emisión de formaldehído es 0,001 a 20 partes en peso con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal.

10. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un estabilizador resistente a la intemperie.

ES 2 271 796 T3

11. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 10, en la cual el estabilizador resistente a la intemperie comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto de la serie de los benzotriazoles, un compuesto de la serie de las benzofenonas, un compuesto de la serie aromática de los benzoatos, un compuesto de la serie de los cianoacrilatos, un compuesto de la serie de las anilidas oxálicas, un compuesto de la serie de las hidroxifenil-1,3,5-triazinas, y un compuesto de la serie de las aminas impedidas.

12. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el copolímero de poliactal es un copolímero que contiene al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un compuesto que contiene nitrógeno básico, un compuesto de la serie de los fenoles impedidos, un compuesto de la serie de las aminas impedidas, un estabilizador de procesamiento, y un estabilizador térmico.

13. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual

el copolímero de poliactal tiene el grupo hemiformal terminal en una proporción no mayor que 0,8 mmol/kg, el grupo formilo terminal en una proporción no mayor que 1,5 mmol/kg, el grupo terminal inestable no mayor que 0,4% en peso y un índice de fluidez de 0,5 a 80 g/10 min,

con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal, la proporción del inhibidor de la emisión de formaldehído es 0,01 a 10 partes en peso, la proporción del antioxidante es 0,005 a 3 partes en peso, la proporción del estabilizador de procesamiento es 0,01 a 5 partes en peso y la proporción del estabilizador térmico es 0,001 a 5 partes en peso.

14. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual

el copolímero de poliactal tiene el grupo hemiformal terminal en una proporción no mayor que 0,6 mmol/kg, el grupo formilo terminal en una proporción no mayor que 1,0 mmol/kg, el grupo terminal inestable en una proporción no mayor que 0,3% en peso y un índice de fluidez de 1,0 a 60 g/10 min,

con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal, la proporción del inhibidor de la emisión de formaldehído es 0,02 a 5 partes en peso, la proporción del antioxidante es 0,01 a 2 partes en peso, la proporción del estabilizador de procesamiento es 0,03 a 3 partes en peso y la proporción del estabilizador térmico es 0,01 a 2 partes en peso.

15. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual

el copolímero de poliactal tiene el grupo hemiformal terminal en una proporción no mayor que 0,5 mmol/kg, el grupo formilo terminal en una proporción no mayor que 0,8 mmol/kg, el grupo terminal inestable en una proporción no mayor que 0,25% en peso y un índice de fluidez de 1,0 a 50 g/10 min,

con relación a 100 partes en peso del copolímero de poliactal, la proporción del inhibidor de la emisión de formaldehído es 0,02 a 2 partes en peso, la proporción del antioxidante es 0,01 a 2 partes en peso, la proporción del estabilizador de procesamiento es 0,03 a 3 partes en peso y la proporción del estabilizador térmico es 0,01 a 2 partes en peso.

16. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un mejorador de la resistencia al impacto o un agente reductor del brillo, un agente para mejorar la propiedad de deslizamiento, un agente colorante, y una carga.

17. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 16, en la cual el mejorador de la resistencia al impacto o el agente reductor del brillo comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un poliéster termoplástico, un poliuretano termoplástico, y un polímero acrílico núcleo-envoltura.

18. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 16, en la cual el agente para mejora de la propiedad de deslizamiento comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por un polímero olefínico, una resina de la serie de las siliconas, y una resina que contiene flúor.

19. Una composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual un pelet del copolímero de poliactal coexiste con el inhibidor de la emisión de formaldehído o una mezcla madre que contiene el inhibidor de la emisión de formaldehído.

20. Un proceso para producir la composición de resina de poliactal de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende mezclar un copolímero de poliactal citado en la reivindicación 1 con un inhibidor de la emisión de formaldehído, un antioxidante, un estabilizador de procesamiento y un estabilizador térmico.

21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual el copolímero de poliactal citado en la reivindicación 1, el inhibidor de la emisión de formaldehído, el antioxidante, el estabilizador de procesamiento y el estabilizador térmico se mezclan en fusión utilizando un extrusor que tiene una abertura de escape, y en el proceso de mezcla en

ES 2 271 796 T3

fusión, se añade a la mezcla al menos un adyuvante de procesamiento seleccionado del grupo constituido por agua y un alcohol y se deja salir un componente volátil por la abertura de escape.

5 22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual el copolímero de poliacetal citado en la reivindicación 1, el inhibidor de la emisión de formaldehído, el antioxidante, el estabilizador de procesamiento y el estabilizador térmico se mezclan en fusión utilizando un extrusor que tiene una abertura de escape, y en el paso de mezcla en fusión, se alimenta a la parte media del extrusor una parte o la totalidad del inhibidor de la emisión de formaldehído.

10 23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende mezclar en fusión el copolímero de poliacetal citado en la reivindicación 1 y al menos un inhibidor de la emisión de formaldehído seleccionado del grupo constituido por un compuesto de urea y un compuesto de la serie de las hidrazidas utilizando un extrusor, y el tiempo de mezcla en fusión no es mayor que 300 segundos.

15 24. Un artículo conformado de una resina de poliacetal formada a base de una composición de resina de poli-acetal citada en la reivindicación 1.

20 25. Un artículo conformado de una resina de poliacetal de acuerdo con la reivindicación 24, en el cual (1) la emisión de formaldehído por el artículo conformado que se mantiene en un espacio cerrado durante 24 horas a una temperatura de 80°C no es mayor que 0,1 μg por cm^2 de la superficie del artículo, y/o (2) la emisión de formaldehído por el artículo conformado que se mantiene en un espacio cerrado durante 3 horas a una temperatura de 60°C en condición saturada de humedad no es mayor que 0,2 μg por cm^2 de la superficie del artículo.

25 26. Un artículo conformado de una resina de poliacetal de acuerdo con la reivindicación 24, en el cual (1) la emisión de formaldehído por el artículo conformado que se mantiene en un espacio cerrado durante 24 horas a una temperatura de 80°C es 0,005 a 0,09 μg por cm^2 de la superficie del artículo, y/o (2) la emisión de formaldehído por el artículo conformado que se mantiene en un espacio cerrado durante 3 horas a una temperatura de 60°C en condiciones saturadas de humedad es 0,005 a 0,1 μg por cm^2 de la superficie del artículo.

30 27. Un artículo conformado de una resina de poliacetal de acuerdo con la reivindicación 24, que es al menos un artículo seleccionado del grupo constituido por una pieza de automóvil, una pieza de un dispositivo eléctrico o electrónico, una pieza arquitectónica o de oleoducto, una pieza de utensilio doméstico o de artículo cosmético, y una pieza de un dispositivo médico.

35

40

45

50

55

60

65