

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 571**

51 Int. Cl.:
C08J 3/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09704496 .0**

96 Fecha de presentación: **20.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2235092**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **Polioximetilenos recubiertos**

30 Prioridad:
22.01.2008 EP 08150491

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

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

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 381 571 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

Polioximetilenos recubiertos

5 La presente invención hace referencia a cuerpos moldeables de polioximetilenos recubiertos que contienen al menos un homopolímero o copolímero de polioximetileno A), así como opcionalmente otros aditivos B), el cual está recubierto en la superficie con al menos un agente aglutinante C) y un captor de formaldehído D), caracterizado porque en calidad de aglutinante C) se emplea al menos un polímero injertado C3 de poli(óxido de alquileno) C1 y poli(éster de vinilo) C2 y como captor de formaldehído D) se emplea al menos un compuesto hidrazida.

La invención hace referencia además a un método para producir este tipo de cuerpos moldeables de polioximetileno recubiertos de cualquier especie.

10 Polioximetilenos que tienen una baja emisión de formaldehído, son relevantes para muchas aplicaciones, principalmente para aplicaciones en automóviles.

Captorees de formaldehído pueden ser, por ejemplo, zeolitas que absorben físicamente FA (formaldehído).

Otros captorees de formaldehído son compuestos que contienen N los cuales reaccionan químicamente con FA.

15 Aminas, triazinas amino-sustituidas y componentes de hidrazida se conocen, por ejemplo, de las EP-A 16 37 557, EPA, 15 22 554, JP-A 11/140 272, JP-A 06/80619, JP-A 04/345 648 y JP 2002/35098. En todos los pasos mencionados se efectúa la incorporación de los captorees de FA mediante la, así llamada, producción en serie (secundaria). Puesto que en este caso los aditivos de FA ya se han consumido por la reacción durante la desgasificación habitual, son necesarios contenidos altos de captorees de FA en las composiciones moldeables.

20 La presencia de captorees de FA que contienen N conduce adicionalmente, casi siempre, a coloraciones amarillas del polímero. Los monómeros que se forman durante la desgasificación no pueden reintroducirse al proceso de polimerización sin purificación, puesto que los compuestos de N presentes obstaculizarían la polimerización.

De la EP-A-1 595 918 se conocen composiciones moldeables a partir de partículas de polioximetileno que se han recubierto con un captor de formaldehído, tal como un compuesto de hidracina.

25 La EP-A-1 125 954 divulga a su vez agentes de recubrimiento a base de polímeros injertados de un poli(éster de vinilo) y un poli(óxido de alquileno).

Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar polioximetilenos con baja emisión de FA que no presentaran las desventajas mencionadas previamente.

Por consiguiente, se encontraron los cuerpos moldeables de POM recubiertos, definidos al inicio. Además, se encontró un método para preparar polioximetilenos recubiertos.

30 Modalidades preferidas pueden deducirse de las reivindicaciones dependientes.

Como componente A) los cuerpos moldeables de la invención contienen 10 a 100 % en peso, preferentemente 30 a 98 % en peso y principalmente 40 a 90 % en peso de un homo- o co-polímero de polioximetileno.

Este tipo de polímeros son conocidos per se para el experto en la materia y descrito en la literatura.

35 De manera muy general estos polímeros tienen al menos 50 % molar de unidades repetidas de $-CH_2O-$ en la cadena principal del polímero.

Los homopolímeros se producen en general mediante polimerización de formaldehído o trioxano, preferentemente en la presencia de catalizadores adecuados.

40 En el contexto de la invención, el componente A son preferiblemente copolímeros de polioximetileno, principalmente aquellos tienen, además de las unidades repetidas $-CH_2O-$, incluso hasta 50, preferentemente 0,1 a 20, principalmente 0,3 a 10 % molar y muy particularmente preferible 0,2 a 2,5 % molar de unidades repetidas

ES 2 381 571 T3

Los cuerpos moldeables de polioximetileno de acuerdo con la invención pueden contener hasta 70, preferentemente hasta 50 % en peso (respecto del 100 % en peso de A) y B)) de otros aditivos. Aditivos adecuados son, por ejemplo,

- Talco,
- Poliamidas, principalmente poliamidas mixtas,
- 5 - Silicatos de metal alcalino-térreo y glicerofosfatos de metal alcalino-térreo,
 - Ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados,
 - Éteres que se derivan de alcoholes y óxido de etileno,
 - Ceras no polares de polipropileno,
 - Agentes nucleantes,
- 10 - Materiales de carga como fibras de vidrio, nanotubos, wolastonita, creta, preferentemente con ácido bórico o sus derivados en calidad de sinérgicos,
 - Polímeros modificadores de impacto, principalmente aquellos a base de cauchos de etileno-propileno (EPM) o de etileno-propileno-dieno (EPDM) o poliuretanos termoplásticos,
 - Retardantes de llama,
- 15 - Plastificantes,
 - Agentes de acoplamiento,
 - Tinturas y pigmentos,
 - Otros captadores de formaldehído, diferentes de D), zeolitas o polietileniminas, o condensados de melamina-formaldehído,
- 20 - Antioxidantes, principalmente aquellos con estructura fenólica, derivados de benzofenona, derivados de benzotriazol, acrilatos, benzoatos, oxanilidas y aminas estéricamente impedidas (HALS = hindered amine light stabilizers).

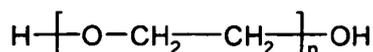
Estos aditivos son conocidos y se describen, por ejemplo, en Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, Editorial Hanser Verlag, Múnich, 4. Edición 1993, nueva edición 1996.
- 25 La cantidad de los aditivos depende del aditivo usado y del efecto deseado. El experto en la materia conoce las cantidades usuales. Los aditivos, si se usan conjuntamente, se adicionan de manera usual, por ejemplo individualmente o juntos, como tales, como solución o suspensión o, preferiblemente, como masterbatch (tanda maestra).
- 30 La composición moldeable de POM elaborada puede prepararse en un único paso, mezclando, por ejemplo, el POM y los aditivos en una extrusora, amasadora, mezcladora o en otro dispositivo de mezcla adecuado con fusión del POM, descargando la mezcla y a continuación granulando de manera usual. Sin embargo, se ha mostrado como ventajoso primero mezclar previamente en "frío" algunos o todos los componentes en una mezcladora en seco o en otro aparato de mezcla, y homogeneizar la mezcla obtenida en un segundo paso, fundiendo el POM, opcionalmente adicionando los otros componentes, en una extrusora u otro dispositivo de mezcla. Principalmente puede ser
- 35 ventajoso mezclar previamente al menos el POM y el antioxidante (si se usan conjuntamente).

La extrusora o el dispositivo de mezcla puede proveerse con dispositivos de desgasificación, por ejemplo con el fin de retirar monómeros residuales u otros componentes volátiles de una manera sencilla. La mezcla homogeneizada se descarga de manera usual y preferentemente se granula.
- 40 La adición de aditivos puede configurarse de manera particularmente suave minimizando el tiempo de residencia entre la descarga del dispositivo de desgasificación y la entrada al dispositivo de mezcla en el que se adicionan los aditivos. Para esto, por ejemplo, el recipiente de desgasificación puede montarse inmediatamente a la entrada de la extrusora que se usa para mezclar con los aditivos.

Los cuerpos moldeables de polioximetileno de acuerdo con la invención contienen, tal como se ha descrito arriba, los componentes A) y opcionalmente B), los cuales están recubiertos con al menos un aglutinante C) y un captor de formaldehído D), en cuyo caso como aglutinante C) se emplean al menos un polímero injertado C₃) de poli(óxido de alquileno) C₁) y ésteres de vinilo C₂).

- 5 El aglutinante a emplear de acuerdo con la invención, más precisamente polímeros injertados C₃) de C₁) y C₂), se describen, por ejemplo, en las DE-A 10 77 430 y EP-A 219 048, a las cuales se hace aquí referencia expresa.

Los poli(óxidos de alquileno) C₁) son, por ejemplo, polietilenglicoles que son compuestos no ionogénicos de la fórmula general



- 10 Los polietilenglicoles se producen industrialmente mediante polimerización aniónica con apertura de anillo de óxido de etileno (oxirano) casi siempre en presencia de pequeñas cantidades de agua (o también de metilato de sodio o hidróxido de metal alcalino). Tienen, según la conducción de la reacción, masas moleculares en el rango de aproximadamente 200 a 5.000.000 g/mol, correspondientes a grados de polimerización P_n de cerca de 5 a > 100.000. En el sentido amplio, también se cuentan entre los polietilenglicoles productos con un P_n = 2 a 4
- 15 (dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol), pueden producirse con masa molar uniforme mientras que los polietilenglicoles con masas molares superiores son polidispersos. Dependiendo de n se generan sustancias tipo unguento o tipo cera.

- Productos líquidos con masas molares de aproximadamente < 25.000 g/mol se denominan polietilenglicoles, abreviado PEG, mientras que los materiales sólidos de alto peso molecular (punto de fusión cerca de 65°C), se denominan poli(óxidos de etileno), abreviado PEOX. Poli(óxidos de etileno) de alto peso molecular poseen una concentración extremadamente baja de grupos extremos hidroxilo y muestran por lo tanto solo propiedades de glicol aún débiles. Como polietilenglicoles también se denominan productos de poli-adición ramificados de etilenglicol
- 20 alcoholes polihídricos.

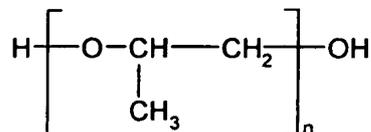
- Polietilenglicoles son productos líquidos o del tipo cera hasta sólidos que se disuelven en agua hasta cerca de 100°C y en muchos solventes orgánicos. Soluciones acuosas tienen propiedades reológicas notables: diversas soluciones muestran en parte fuerte viscoelasticidad.
- 25

La masa molar promedio (calculada a partir del número OH según DIN 53240) es preferentemente de 100 a 15000, preferentemente de 150 a 10000 g/mol, el punto de fusión es por lo regular de -50 a 100°C, preferentemente de -40 a 80°C.

- 30 La viscosidad cinemática según DIN 51562 a 20°C es de 10 a 150, preferible de 80 a 120 mm²/s.

Productos de este tipo pueden obtenerse bajo la marca Pluriol® E de la BASF Aktiengesellschaft.

Otro grupo de poli(óxidos de alquileno) C₁) son polipropilenglicoles de la fórmula general



- 35 Donde M_t es 250 a 4000, cuyas representantes de bajo peso molecular son miscibles con agua, mientras que los polipropilenglicoles de alto peso molecular son por el contrario poco hidrosolubles. Los polipropilenglicoles de alto peso molecular se denominan poli(óxidos de propileno). Los polipropilenglicoles se generan por polimerización con apertura de anillo de metiloxirano. En el sentido más amplio se cuentan como éteres de glicol entre los poliéteres. Los representantes más sencillos de los polipropilenglicoles son di-, tri- y tetrapropilenglicol.

- Polipropilenglicoles preferidos tienen una masa molar promedio (calculado a partir del número OH) de 200 a 10000, preferentemente 400 a 5000 g/mol, la viscosidad cinemática es preferiblemente, a 20°C, según DIN 5156 2, es de 50 a 2000, preferible de 80 a 1200 mm²/s.
- 40

Productos de este tipo pueden obtenerse comercialmente bajo la marca Pluriol® P de la BASF Aktiengesellschaft.

Otro grupo preferido de poli(óxidos de alquileno) C₁) son alquilpolialquilenglicoles, como

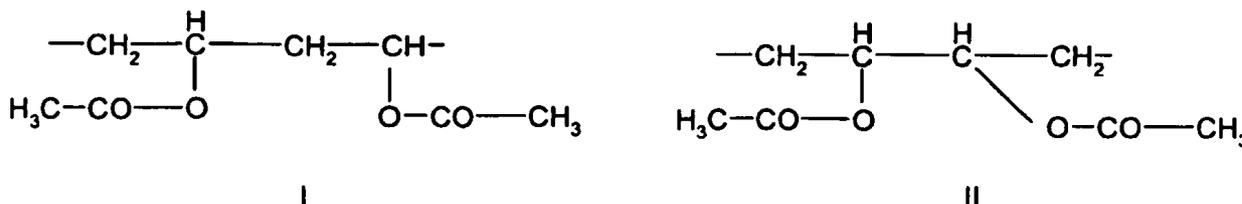
- | | | |
|----|--|----------------------------|
| | Metilpolietilenglicoles $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ | (marcas Pluriol® A ... E) |
| | Butilpolipropilenglicoles $\text{R-O}[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}]_n\text{H}$ | (marcas Pluriol® A ... P) |
| | Butilpolialquilenglicol-polímeros mixtos $\text{R-O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{H}$ | (marcas Pluriol® A ... PE) |
| | Alilo- y butindiolpolialquilenglicoles, así como tetrametildecindiol | (marcas Pluriol® A ... R) |
| 5 | Etoxilato de alcohol alílico $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ | (Pluriol® A 010 R) |
| | Etoxilato de alcohol alílico $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{H}$ | (Pluriol® A 23 R) |
| | 2,4,7,9-Tetrametil-5-decín-4,7-diol | (Pluriol® A 104 R) |
| | Alcoxilo de alcohol alílico tapado con grupos extremos metilo $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{CH}_3$ | (Pluriol® A 111 R) |
| 10 | Butin-1,4-diol-polietoxilato $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$ | (Pluriol® A 308 R) |
| | Polialquilenglicoles polifuncionales a base de trimetilolpropano o glicerina | (marcas Pluriol® A. TE) |

El número de hidroxilo según DIN 53240 es preferiblemente de menos de 3 a 1000, preferentemente menos de 3 a 800 mg KOH/g, las masas molares promedio de 200 a 7000, preferentemente de 350 a 5000 g/mol.

- 15 Obviamente también pueden emplearse mezclas de C_1).

Como poli(ésteres de vinilo) (C_2) se prefieren poli(acetato de vinilo) y/o poli(propionato de vinilo).

- 20 Principalmente se prefieren poli(acetatos de vinilo) que son accesibles mediante polimerización por radicales libres de acetato de vinilo. El enlazamiento de los monómeros al estructurarse la cadena del polímero se efectúa en alta participación (hasta 98 %) como polimerización cabeza/cola y solo en poca medida como polimerización cabeza/cabeza, las macromoléculas de los poli(acetatos de vinilo) contienen como principales las agrupaciones del tipo I (cabeza/cola) y solo pocas del tipo II (cabeza/cabeza) como unidades fundamentales:



- 25 La preparación de los poli(acetatos de vinilo) puede efectuarse según métodos de la polimerización en masa, en solución, en suspensión (perlas) o, industrialmente preferible, en emulsión. Poli(acetatos de vinilo) tienen masas molares de 10.000 a 1.500.000 g/mol. Son productos amorfos inodoros e insípidos con alta resistencia a la luz y a la intemperie, insolubles en agua solubles en muchos solventes orgánicos (ésteres, éteres, cetonas, hidrocarburos halogenados, entre otros). Los poli (acetatos de vinilo) se comercializan como polvos, granos, granulados o como dispersiones acuosas.

- 30 Los productos comerciales preferidos pueden conseguirse bajo la marca Vinnapas® de la empresa Wacker Polymers Systems GmbH & Co. KG. La viscosidad de este tipo de productos es preferiblemente de 1,0 a 60, preferentemente de 1,2 a 55 mPa·s (al 10 % en acetato de etilo a 20°C según DIN 53015).

Obviamente también pueden emplearse mezclas de C_2).

- 35 Principalmente éstas se distinguen por una estrecha distribución de masas molares y de esta manera por una polidispersidad M_w/M_n por lo regular de ≤ 4 , principalmente ≤ 3 , preferible $\leq 2,5$. Muy particularmente preferible su polidispersidad M_w/M_n se encuentra en el rango de 1,0 a 2,3. La polidispersidad de los polímeros injertados puede determinarse, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación en gel usando poli(metacrilatos de metilo) estrechamente distribuidos en calidad de estándar.

El peso molecular promedio M_w de los polímeros injertados es de 3 000 a 100 000, preferible de 6 000 a 45 000 y particularmente preferible de 7 000 a 30 000.

- 40 Los polímeros injertados tienen preferentemente una composición de

(A) 20 a 70 % en peso de un poli(óxido de alquileo) hidrosoluble

(B) 30 a 80 % en peso de un componente de éster víniclo de

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

(B2) 0 a 30 % en peso de otro monómeros etilénicamente insaturado.

Particularmente preferible contienen 25 a 60 % en peso del componente (A) y 40 a 75 % en peso del componente de poli(éster de vinilo) (B).

5 Los poli(óxidos de alquileo) hidrosolubles adecuados para formar la base de injerto (A) son en principio todos los polímeros a base de óxidos de alquileo de C₂-C₄, que contienen al menos 50 % en peso, preferible al menos 60 % en peso, particularmente preferible al menos 75 % en peso de óxido de etileno en forma incorporada al polímero.

Los poli(óxidos de alquileo) (A) tienen preferentemente una baja polidispersidad M_w/M_n. Su polidispersidad se encuentra preferentemente en ≤ 1,5.

10 Los poli(óxidos de alquileo) (A) pueden ser los polialquilenglicoles correspondientes en forma libre, es decir con grupos extremos OH, aunque también pueden estar tapados con grupos extremos en uno o en ambos lados. Como grupos extremos son adecuados, por ejemplo, alquilo de C₁-C₂₅, grupos fenilo y alquilfenilo de C₁-C₁₄.

Como ejemplos de poli(óxidos de alquileo) (A) particularmente adecuados pueden mencionarse en particular:

15 (A1) Polietilenglicoles que pueden estar tapados con grupos extremos, en uno o ambos lados, principalmente por grupos alquilo de C₁-C₂₅, aunque preferentemente no están eterificados y tienen masas molares M_n promedio preferiblemente de 1 000 a 20 000, particularmente preferible de 2 500 a 15 000;

(A2) Copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno y/u óxido de butileno con un contenido de óxido de etileno de al menos 50 % en peso, que también pueden estar tapados con grupos extremos en uno o en ambos lados principalmente por grupos alquilo de C₁-C₂₅, aunque preferentemente no están eterificados y tienen masas molares M_n promedio preferiblemente de 1 000 a 20 000, particularmente preferible de 2 500 a 15 000:

20 (A3) productos de cadena alargada con masas molares promedio principalmente de 2 500 a 20 000, los cuales pueden obtenerse mediante reacción de polietilenglicoles (A1) con masas molares M_n promedio de 200 a 5 000 o de copolímeros (A2) con masas molares M_n promedio de 200 a 5 000 con ácidos dicarboxílicos, o ésteres de ácidos dicarboxílicos, de C₂-C₁₂ o diisocianatos de C₆-C₁₈.

Componentes preferidos (A) forman los polietilenglicoles (A1).

25 El componente de éster vinílico (B) puede componerse ventajosamente de (B1) acetato de vinilo o propionato de vinilo o de mezclas de acetato de vinilo y propionato de vinilo, en cuyo caso particularmente se prefiere acetato de vinilo como componente de éster de vinilo (B).

30 Sin embargo, el polímero injertado también puede formarse mediante copolimerización de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (B1) y otro monómero etilénicamente insaturado (B2). La participación del monómero (B2) en el componente de éster vinílico (B) puede ser en tal caso de hasta 30 % en peso, lo cual corresponde a un contenido del polímero injertado en (B2) de 24 % en peso.

Comonómeros adecuados (B2) son, por ejemplo, ácidos carboxílicos y dicarboxílicos, monoetilénicamente insaturados, y sus derivados, tales como ésteres, amidas y anhídridos y estireno. Obviamente, también pueden emplearse mezclas de diferentes comonómeros.

35 En particular, a manera de ejemplo pueden mencionarse: ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo de C₁-C₁₂ y de hidroxialquilo de C₂-C₁₂ de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-alquilo de C₁-C₁₂- (met)acrilamida, N,N-di(alquilo de C₁-C₈)(met)acrilamida, ácido maléico, anhídrido de ácido maléico y éster mono(alquilo de C₁-C₁₂) de ácido maléico.

40 Como monómeros (B2) se prefieren los ésteres de alquilo de C₁-C₈ de ácido (met)acrílico y acrilato de hidroxietilo, en cuyo caso los ésteres de alquilo de C₁-C₄ de ácido (met)acrílico son particularmente preferidos.

Monómeros (B2) muy particularmente preferidos son acrilato de metilo, acrilato de etilo y, ante todo, acrilato de butilo.

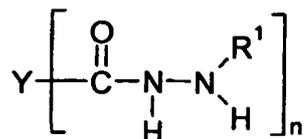
45 Si los polímeros injertados de la invención contienen los monómeros (B2) como componente de del éster de vinilo (B), entonces el contenido en los polímeros injertados de (B2) se encuentra preferiblemente en 0,5 bis 20 % en peso, particularmente preferible en 1 a 15 % en peso y muy particularmente preferible en 2 a 10 % en peso.

Para métodos de preparación y otras particularidades de polímeros injertados de este tipo puede hacerse referencia expresamente a la DEA 10 77 430 y EP-A 219 048.

Para recubrir los cuerpos moldeables de POM se emplea el aglutinante C) en combinación con un captor de FA D), en cuyo caso como captor de FA se emplea al menos un compuesto de hidrazida.

- 5 Se prefieren hidracidas de ácido carboxílico y principalmente dihidracidas alifáticas o aromáticas o sus mezclas.

En general se emplean compuestos de hidrazida de la fórmula general



donde

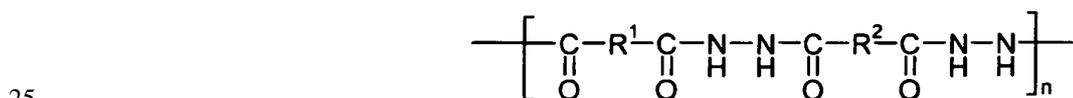
$n = 1$ o 2

- 10 $R^1 = H$ o un residuo aromático con 5 a 6 átomos de C

Y = un residuo de alquilo con 2 a 30 átomos de C o un residuo aromático con 5 a 8 átomos de C o un grupo amino o hidrazida (-NH-NH₂), en cuyo caso los residuos de alquilo o residuos aromáticos pueden contener opcionalmente grupos de oxígeno, amino, azufre, nitrógeno o hidrazida como sustituyentes.

- 15 Hidracidas preferidas son hidracidas de ácido carboxílico con 2 a 30 átomos de C, preferentemente de 2 a 25 átomos de C, es decir hidracidas del ácido pelargónico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido margárico, ácido behénico, ácido cáprico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido propiónico, ácido valérico, ácido 1,2,3,4-butano-tetracarboxílico, ácidos tiocarboxílicos o hidracidas (mono- o dihidracidas) de ácidos carboxílicos polifuncionales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecandioico, ácido hexadecandioico, ácido eicosandioico, ácido 7,11 -octadecadien-1,18-dicarboxílico, en cuyo caso se prefieren la hidrazida de ácido valérico, hidrazida de ácido adípico y la hidrazida de ácido adípico así como semicarbazidas y carbonohidracidas.
- 20

Como hidracidas ácidas alicíclicas pueden mencionarse hidracidas de ácido ciclohexanoico, por ejemplo mono-, di- o tri-hidrazida de ácido ciclohexantricarboxílico. También pueden emplearse hidracidas poliméricas que pueden obtenerse mediante policondensación de hidracidas con ácidos dicarboxílicos o sus cloruros:



donde R^1 , R^2 pueden ser, iguales o diferentes, residuos alifáticos o aromáticos con 2 a 30 átomos de C.

- 30 Como hidracidas aromáticas adecuadas pueden mencionarse bencilcarbazidas, o-, m- o p-metilbencilhidrazida, 3-aminobencilhidrazida, 1,5-difenilcarbazidas, 2-metoxibencilhidrazida, 2,4/3,4/3,5/2,5-dimetilbencilhidrazida, o/m/p-hidroxi-bencilhidrazida, o/m/p-acetoxibencilhidrazida, 4-hidroxi-3-fenilbencilhidrazida, α , β -naftil-hidrazida, hidracidas aromáticas de ácido dicarboxílico como, por ejemplo, di- y monohidracidas del ácido isoftálico y/o ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico, hidrazida de ácido difenilsulfónico o sus mezclas. Ejemplos de hidracidas heterocíclicas son hidracidas de ácido piridinocarboxílicos como hidrazida de ácido piridino-4-carboxílico.

- 35 Se prefieren compuestos de la serie de las hidracidas aromáticas de ácido carboxílicos [por ejemplo una hidrazida de ácido monocarboxílico (por ejemplo hidrazida de ácido benzoico y un compuesto obtenido por introducción de un grupo funcional al mismo (por ejemplo, un derivado de benzoguanamina, su residuo de fenilo tiene uno a cinco grupos funcionales como un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo acetoxi, un grupo amino, un grupo acetoamino, un grupo nitrilo, un grupo carboxilo, un grupo alcóxicarbonilo, un grupo carbamoilo, un grupo alcóxilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo cumilo o un grupo hidroxifenilo como sustituyentes: por ejemplo, hidrazida de ácido o-, m- o p-metilbenzoico, hidrazida de ácido 2,4-, 3,4-, 3,5- o 2,5-dimetilbenzoico, hidrazida de ácido o-, m- o p-hidroxibenzoico, hidrazida de ácido o-, m- o p-acetoxibenzoico, hidrazida de ácido 4-hidroxi-3-fenilbenzoico, hidrazida de ácido 4-acetoxi-3-fenilbenzoico, hidrazida de ácido 4-fenilbenzoico, hidrazida de ácido 4-(4'-fenil)benzoico, hidrazida de ácido 4-hidroxi-3,5-dimetilbenzoico e hidrazida de ácido 4-hidroxi-3,5-di-t-
- 40

butilbenzoico), hidrazida de ácido α - o β -naftoico y un compuesto obtenido mediante introducción de un grupo funcional al mismo (por ejemplo hidrazida de ácido 3-hidroxi-2-naftoico e hidrazida de ácido 6-hidroxi-2-naftoico) y una hidrazida de ácido policarboxílico (por ejemplo monohidrazida o di hidrazida de ácido isoftálico, mono- o dihidrazida de ácido tereftálico, mono- o dihidrazida de ácido 1,4- o 2,6-naftalindicarboxílico, mono- o dihidrazida de ácido 3,3'- 3,4'- o 4,4'-difenildicarboxílico, mono- o dihidrazida de ácido difeniletandicarboxílico, mono- o dihidrazida de ácido difeniletandicarboxílico, mono- o dihidrazida de ácido difenilsulfonodicarboxílico, mono- o dihidrazida de ácido difenildicarboxílico, mono- o dihidrazida de ácido 4,4"-terfenildicarboxílico, mono- o dihidrazida de ácido 4,4"'-cuarterfenildicarboxílico, mono- hasta trihidrazida de ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, mono- hasta trihidrazida de ácido piromelítico y mono- hasta tetrahidrazida de ácido 1,4,5,8-naftoico))), un compuesto de la serie de hidracidas de ácido carboxílico que contiene heteroátomos [por ejemplo una hidrazida de ácido carboxílico que contiene un anillo de dioxano (por ejemplo mono- o dihidrazida de 5-metilol-5-etil-2-(1,1-dimetil-2-carboxietil)-1,3-dioxano), una hidrazida de ácido carboxílico que contiene un anillo de tetraoxospiro (por ejemplo mono- o dihidrazida de 3,9-bis(2-carboxietil)-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-methoxycarbonilmetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano), una hidrazida de ácido carboxílico que contiene un anillo ácido isocianúrico (por ejemplo mono- a trihidrazida de 1,3,5-tris[2-carboxietil]isocianurato, mono- a trihidrazida de 1,3,5-tris(3-carboxipropil)isocianurato) y una hidrazida de ácido carboxílico que contiene un anillo de hidantoína (por ejemplo 1,3-bis(2-hidrazinocarboniletil)-5-isopropilhidantoína)], un compuesto de la serie de hidracidas de ácido carboxílico poliméricas [por ejemplo, un homo- o copolímero de una hidrazida de ácido poli(met)acrílico el cual puede estar reticulado (por ejemplo, un copolímero de olefina, un copolímero con un monómero de vinilo, un copolímero con un monómero de estireno, un copolímero con monómero de estireno, un compuesto reticulado con divinilbenceno y un compuesto reticulado con bis(met)acrilato): un polímero descrito en la memoria de presentación de patente japonesa No. 145529/1980 (JP-55-145529A) y 105905/1981 (JP-56-105905A), un producto comercial producido por Otsuka Chemical Co., Ltd., "aminopoliacrilamida APA" y copolímeros descritos en la US-PS 3,574,786].

Otras hidracidas posibles pueden deducirse de la EP-A 15 22 554, a la cual se hace aquí referencia expresamente.

De acuerdo con la invención, los cuerpos moldeables de POM recubiertos se obtienen preparando de antemano una solución, emulsión o dispersión de los componentes C) y D) y aplicando luego éstas a los cuerpos moldeables de POM y secando.

Se prefiere una solución del aglutinante C) y del captor de FA D). Como solvente para C1) es adecuada principalmente agua, mientras que C2) casi siempre es insoluble en agua. Solventes adecuados para C2) son solventes orgánicos como cetonas, éteres, ésteres o hidrocarburos halogenados, en cuyo caso se prefieren solventes cetónicos, principalmente acetona.

Soluciones de este tipo contienen, respecto del 100 % en peso de todos los componentes de la solución de 0,1 a 30, preferentemente 1 a 20 y principalmente 1 a 15 % en peso respectivamente de C) y D) así como opcionalmente 0 a 10 % en peso, preferible hasta 5 % en peso, de un pigmento E).

Un ejemplo preferido de tales aditivos es ceniza de huesos que puede obtenerse, por ejemplo, a partir de huesos animales calcinados o molidos. Triturando y procesando posteriormente, de manera correspondiente, carbón crudo de animal pueden producirse productos que varían en intensidad de color y tamaño de partícula.

Ceniza de huesos convencional tiene en general aproximadamente la siguiente composición:

85 a 90 % en peso de fosfato de calcio

7,5 a 12 % en peso de carbono

1,5 % en peso de agua.

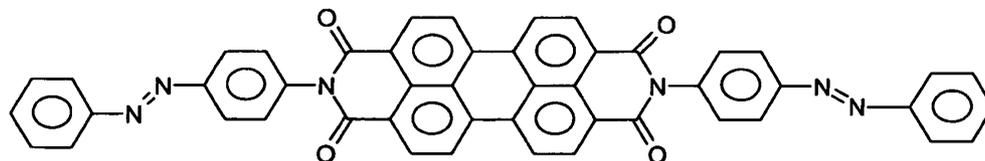
El valor de pH se encuentra en general en el rango de 7 a 9, principalmente de 7,5 a 8,5 y la densidad se encuentra en el rango de 1,8 a 3,0, preferentemente 2,1 a 2,5 g/cm³.

Ceniza de huesos adecuada para las composiciones moldeables de la invención puede obtenerse, por ejemplo, de Hoover Colour Corporation bajo la denominación "Bone Black".

Como negro de humo son adecuados productos fundamentales, tales como se describen, por ejemplo, en Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, página 34 y siguientes (Interscience Encyclopedia, New York).

Otros pigmentos adecuados son negro de óxido de hierro (Fe_3O_4), negro de espínela ($\text{Cu}(\text{Cr}_1\text{Fe})_2\text{O}_4$) y negro de manganeso (mezcla de dióxido de manganeso, dióxido de silicio y óxido de hierro). Además, también pueden emplearse pigmentos de ftalocianina de cobre.

5 Como pigmentos rojos son adecuados aquellos que se comercializan bajo la marca Paliogenrot® de la BASF Aktiengesellschaft, por ejemplo



Paliogenrot® 3911 HD

0,05 a 5 % en peso, preferible 0,1 a 3 y principalmente 0,2 a 2 % en peso de la solución arriba obtenida (± 100 % en peso) se aplica a continuación sobre los cuerpos moldeables de POM (1 kg).

10 La temperatura es preferentemente temperatura ambiente hasta 60°C, preferentemente temperatura ambiente hasta 50°C.

En general, se atomizan las soluciones que tienen temperatura ambiente (técnica de aspersión/espray). Con el fin de reducir su viscosidad puede requerirse asperger soluciones a temperatura elevada. Por lo regular las temperaturas de atomización se encuentran, no obstante, por debajo de la temperatura de ebullición del solvente respectivo.

15 Para atomizar pueden usarse atomizadores neumáticos como boquillas para múltiples sustancias, principalmente boquillas para dos sustancias. Como ejemplo de esto pueden mencionarse boquillas para dos sustancias de flujo doble o triple. Para generar un movimiento de torsión o deflector del flujo, las boquillas para dos sustancias pueden contener montajes internos. Estos pueden colocarse tanto del lado del gas como también del lado del líquido. También es posible emplear atomizadores de ultrasonido.

20 La proporción entre el rendimiento de masa de gas atomizado y el de masa de líquido es en general mayor a 2. Como particularmente ventajosos se han mostrado proporciones de rendimiento gas atomizado/rendimiento de líquido de 3 a 10. Por lo regular se requieren presiones de gas de 5 bar o más. Más de 100 bar de presión de gas son solo rara vez necesarios. En general, las presiones de gas son de 10 a 70 bar.

25 Después de atomizar, las gotas de líquido pueden secarse en una cámara de secado, por ejemplo en una torre de aspersión de diseño conocido. (véase, por ejemplo, K. Maters: Spray Drying Handbook, Leonhard Hill Books, London 1972). El solvente puede evaporarse tanto a presión normal como también al vacío. El calor necesario para evaporar el solventes se introduce preferiblemente en la cabeza de la torre mediante un gas de secado inerte. Como gas de secado es adecuado nitrógeno, ante todo. Pero también pueden usarse otros gases como dióxido de carbono o aires. La temperatura del gas en la cabeza de la torre de secado es preferentemente mayor que la temperatura de evaporación del solvente y puede alcanzar desde la temperatura ambiente hasta 500°C. En general alcanza 100°C o más. Preferiblemente se encuentra en el rango de 200°C a 300°C.

35 El gas de secado fluye preferentemente junto con las gotas de líquido a través de la torre de secado y se retiran por succión a la salida de la torre junto con producto seco. La temperatura de gas a la salida de la torre depende del contenido de solvente residual deseado del polvo. Puede alcanzar desde la temperatura ambiente hasta escasamente por debajo de la temperatura del gas en la cabeza de la torre de secamiento. Por lo regular alcanza 50°C o más, por ejemplo 120°C a 170°C. En general no se requieren temperaturas mayores a 200°C.

El polvo puede separarse de la corriente de gas en general de la manera habitual mediante filtración o a través de colectores centrífugos. Para la preparación de los cuerpos moldeables POM de la invención se usan preferiblemente filtros para la separación de sólidos.

40 El contenido de solvente residual de los cuerpos moldeables de POM es, después del secado posterior, en general de no más de 5 %, principalmente de menos de 2 %. Con el fin de seguir reduciendo el contenido de solvente residual, después del secamiento por aspersión puede llevarse a cabo un secamiento posterior que puede combinarse con una refrigeración posterior. El secamiento posterior puede efectuarse, por ejemplo, en un lecho fluidizado o en un lecho fluido.

Después de secar, los cuerpos moldeables contienen, respecto del 100 % en peso de todos los componentes A, B, C y D, de 0,01 a 0,3 % en peso, preferentemente de 0,02 a 0,2 % en peso de C y de 0,01 a 0,3 % en peso, preferentemente de 0,02 a 0,2 % en peso de D.

5 De las composiciones moldeables pueden producirse cuerpos moldeables (también productos semiterminados, láminas, películas y espumas) de todo tipo. Los cuerpos moldeables pueden emplearse en chips, polvo, micropolvo, perlas, lentes, preferible como gránulos.

10 Las masas moldeables se caracterizan por un contenido residual de formaldehído muy bajo simultáneamente con buenas características mecánicas y de procesamiento así como estabilidad térmica. Principalmente pueden aplicarse cantidades muy bajas de los aditivos como recubrimiento, en cuyo caso la efectividad como captores de FA es comparable o mejor (mejor distribución y buena adhesión).

15 Por lo tanto, los cuerpos moldeables de composiciones moldeables de este tipo son adecuados principalmente para aplicaciones como teclas, pulsadores, empuñaduras con cavidades, marcos de techo corredizo, rejillas de altavoces, piezas de grifería sanitaria, videocasetes, partes de juguetes, accesorios de ventanas y herrajes de puertas, ganchos, elementos de sujeción, conectores de inserción rápida, juntas esféricas, componentes de inserción en tanques, ruedas dentadas, elementos de guía, bandas transportadoras, sistemas transportadores, válvulas de aspersión, unidades de escaldado para máquinas de expreso, máquinas cafeteras, juntas articuladas, rodillos, cojinetes, rieles de deslizamiento, piezas de bombas y carcasas de filtros, sistemas de tracción (propulsión), elementos de resorte y de cierre, bobinas, poleas, partes de sistemas de tracción, soportes de péndulos.

Ejemplos

20 Se emplearon los siguientes componentes:

Componente A/1

25 Copolímero de polioximetileno de 97,3 % en peso de trioxano y 2,7 % en peso de butandiolformal. El producto contenía además aproximadamente 3 % en peso de trioxano no convertido y 5 % en peso de fracciones térmicamente inestables. Después de la degradación de las fracciones térmicamente inestables el copolímero tenía una velocidad de volumen de fusión (MVR, por sus siglas en inglés) de 7-8 cm³/10 Min. (190°C, 2,16 kg, según ISO 1133).

Componente A/2

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

Componente A/3

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

Componente B/1

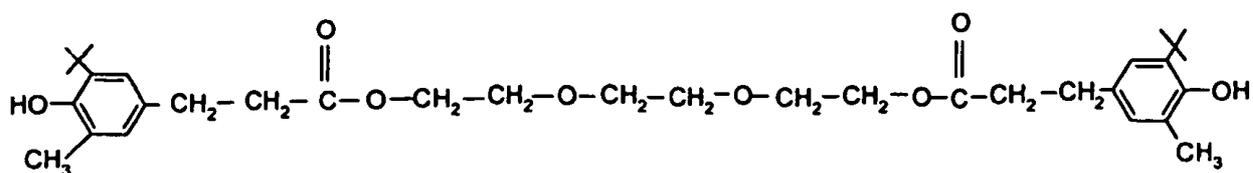
Loxiol® P 1206 de la empresa Cognis (diestearato de glicerina)

Componente B/2

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

35 Componente B/3

(Irganox® 245 de la empresa Ciba-Geigy)



Componente B/4

ES 2 381 571 T3

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

Componente B/5

- 5 Silicato de Mg sintético (Ambosol® de la empresa PQ France) con las siguientes propiedades:

Contenido de MgO	≥14,8 % en peso
Contenido de SiO ₂	≥59 % en peso
Proporción SiO ₂ :MgO	2,7 mol/mol
Densidad aparente	20 a 30 g/100 ml

- 10 Pérdida en la ignición < 25 % en peso

Componente B/6

Negro de humo (Printex® 90 de la empresa Degussa AG)

Componente B/7

Poliuretano termoplástico con una dureza Shore A de 83 (Elastollan® B 85 A de la Elastogran GmbH).

- 15 Para la preparación de las composiciones moldeables se mezcló el componente A) con las cantidades indicadas de los componentes B) en una mezcladora en seco a una temperatura de 23°C. La mezcla obtenida de esta manera se introdujo a una extrusora de doble husillo con dispositivo de desgasificación (ZSK 30 o ZSK 53 de la empresa Werner & Pfleiderer), se homogeneizó a 230°C, se desgasificó y la mezcla homogeneizada se exprime a través de una boquilla como un cordón y se granula o se granula bajo agua a través de una boquilla en forma de esfera/lente.

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

ES 2 381 571 T3

(continuación)

Granulado 3:	Granulado 4:
Componente A/2	Componente A/3
0,04 % en peso B/4	0,04 % en peso B/4
0,05 % en peso B/5	0,05 % en peso B/5
0,25 % en peso B/6	0,1 % en peso B/7
	12 % en peso B/8

Componentes C₁

5 C₁₁:

Metilpolietilenglicol, 2000 g/mol masa molar promedio, (Pluriol® A 2000 E der BASF AG)

C₁₂:

véase C₁₁ con 3000 g/mol (Pluriol® A 3010 E de la BASF AG)

Componentes C₂

10 C₂₁:

Homopolímero de poli(acetato de vinilo) con una viscosidad de 1,9 a 2,3 mPa·s (20°C en 10 % de acetato de etilo DIN 53015) Vinnapas® B 14 sp de la empresa Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG

C₂₂:

véase C₂₁ con $\eta = 3,0-3,5$ mPa·s (Vinnapas® B 30 sp de la empresa Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG)

15 C₂₃:

véase C₂₁ con $\eta = 5,0-6,5$ mPa·s (Vinnapas® B 100 de la empresa Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG)

C₂₄:

véase C₂₁ con $\eta = 8,0-11,0$ mPa·s (Vinnapas® UW 1 de la empresa Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG)

polímeros injertados C₃ de C₁ + C₂ (que pueden obtenerse por polimerización radical según DE-A 10 77 430)

20 C₃₁:

40 % en peso de polietilenglicol PEG (masa molar: 6000 g/mol) y 60 % en peso de PVA (poli(acetato de vinilo))

C₃₂:

Polímero injertado de

40 % en peso de PEG con masa molar de 6000 g/mol

25 60 % en peso PVA

C₃₃:

Polímero injertado de

20 % en peso de PEG con M = 6000 g/mol

80 % en peso PVA

C₃₄:

5 Polímero injertado de

30 % en peso de PEG con M = 6000 g/mol

70 % en peso PVA

C₃₅:

Polímero injertado de

10 30,8 % en peso de PEG con M = 4000 g/mol

69,2 % en peso de PVA

Componente D

Hidrazida de ácido adípico

Pigmento E

15 Paliogenrot® 3911 HD (CAS-Nr. 3049-71-6) de la BASF AG.

Preparación de las soluciones y recubrimientos

10 % en peso de aglutinante C₁ se disolvieron en agua, para el aglutinante C₂ se empleó acetona como solvente y el aglutinante C₃ se disolvió en agua a 60 hasta 70°C.

20 El captor de FA D) se adicionó en cantidades de 10 % en peso y se revolvió hasta que se generó una solución transparente. Opcionalmente se adicionaron 3 % en peso de pigmento E) a la solución.

25 1 % en peso de esta solución se puso en una centrífuga en un disco rotante con alta velocidad. La centrífuga contenía (bajo N₂) el granulado de POM respectivo, el cual se recubrió con la solución por la fuerza centrífuga. El tiempo de residencia fue aproximadamente de 30 s. La centrífuga rotó por 5 minutos más y se retiró el granulado. Este se secó en un horno al vacío a 80°C. En el granulado seco se evaluó visualmente la distribución y la adhesión. La emisión de formaldehído se determinó según VDA 275.

Según el procedimiento de arriba se emplearon los siguientes componentes:

Ejemplo comparativo 1

Granulado 1, C₁₁, D, E

Ejemplo comparativo 2

30 Granulado 1, C₁₂, D, E

Ejemplo comparativo 3

Granulado 1, C₂₁, D, E

Ejemplo comparativo 4

Granulado 1, C₂₂, D, E

Ejemplo comparativo 5

Granulado 1, C₂₃, D, E

Ejemplo comparativo 6

Granulado 1, C₂₄, D, E

5 **Ejemplo 7**

Granulado 1, C₃₁, D, E

Ejemplo 8

Granulado C₃₂, D, E

Ejemplo 9

10 Granulado 1, C₃₃, D, E

Ejemplo 10

Granulado 1, C₃₄, D, E

Ejemplo 11

Granulado 1, C₃₅, D, E

15 **Ejemplo 12**

Granulado 2, C₃₅, D

Ejemplo 13

Granulado 2, C₃₁, D

Ejemplo 14

20 Granulado 3, C₃₅, D

Ejemplo 15

Granulado 4, C₃₅, D, E

Los resultados de las mediciones pueden tomarse de la tabla.

Tabla

Ejemplo	Distribución	Adhesión	FA [ppm]
1 (Comparación)	++	-	2
2 (Comparación)	++	-	2
3 (Comparación)	-	++	

25

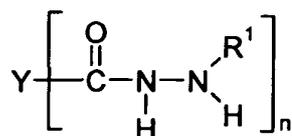
ES 2 381 571 T3

(continuación)

Ejemplo	Distribución	Adhesión	FA [ppm]
4 (Comparación)	-	++	
5 (Comparación)	-	++	
6 (Comparación)	-	++	
7	+	+	1
8	+	+	1
9	+	++	1
10	+	++	1
11	++	++	1
12	++	++	6
13	++	++	6
14	++	++	6
15	++	++	2
++ significa: muy bien + significa: bien – significa: mal			

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpo moldeable de polioximetileno recubierto que contiene al menos un homo- o copolímero de polioximetileno A) así como opcionalmente otros aditivos B), el cual está recubierto con al menos un aglutinante C) y un captor de formaldehído D) en la superficie, caracterizado porque como aglutinante C) se emplea al menos un polímero injertado C₃ de poli(óxido de alquileo) C₁ y poli(éster de vinilo) C₂ y como captor de formaldehído D) se emplea al menos un compuesto de hidrazida.
- 10 2. Cuerpo moldeable de POM según la reivindicación 1, caracterizado porque los cuerpos moldeables consisten en chips, granulado, polvo, micropolvo, perlas, lentas o sus mezclas.
3. Cuerpo moldeable de POM según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque como captor de formaldehído D) se emplean compuestos de hidrazida de la fórmula general



donde

$n = 1$ o 2

$R^1 = \text{H}$ o un residuo aromático con 5 a 6 átomos de C

- 15 Y = un residuo de alquilo con 2 a 30 átomos de C o un residuo aromático con 5 a 8 átomos de C o un grupo amino o hidrazida (-NH-NH₂), en cuyo caso los residuos alquilo o residuos aromáticos pueden contener opcionalmente grupos oxígeno, amino, azufre, nitrógeno o hidrazida como sustituyentes.
4. Cuerpo moldeable de POM según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea una dihidrazida D) alifático o aromático o sus mezclas.
- 20 5. Cuerpo moldeable de POM según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como aglutinante C₃ se emplea un polímero injertado de C₁ y C₂, el cual tiene una composición de
- A) 20 a 70 % en peso de un poli(óxido de etileno) hidrosoluble y
- B) 30 a 80 % en peso de un componente de éster de vinilo de
- B₁) 70 a 100 % en peso de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo y
- 25 B₂) 0 a 30 % en peso de otro monómero insaturado etilénicamente insaturado.
6. Método para preparar cuerpos moldeables de POM recubiertos según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a partir de los componentes C) y D) primero se prepara una solución, emulsión o dispersión y luego se aplica esta a los cuerpos moldeables de POM y se seca.
- 30 7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la solución acuosa o acetónica se prepara a partir de C) y D).
8. Método según las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque a la solución de C) y D) adicionalmente se agregan hasta 10 % en peso de un pigmento E).
9. Método según las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque el recubrimiento de C) y D) se aplica mediante una técnica de aspersion (spray).
- 35 10. Método según las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque el recubrimiento se aplica a temperatura ambiente hasta 60°C.