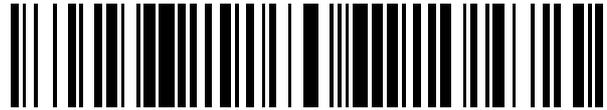


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 628**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/3445** (2006.01)

**C08L 59/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2010 E 10702504 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2396369**

54 Título: **Polioximetileno para aplicaciones de diésel**

30 Prioridad:

**11.02.2009 EP 09152559**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.01.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**SHARAVANAN, KARTHIKEYAN y  
DEMETER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 436 628 T3**

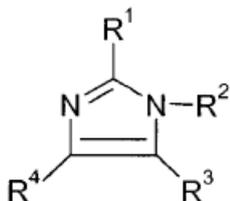
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Polioximetileno para aplicaciones de diésel

La invención se refiere a compuestos de moldeo termoplásticos, que contienen

- 5 A) del 10 al 99,98 % en peso de un homopolímero o copolímero de polioximetileno,  
B) del 0,01 al 5 % en peso de un imidazol de fórmula general



en la que los restos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> tienen independientemente entre sí el siguiente significado:

R<sup>1</sup> un resto alquilo con 1 a 5 átomos de C,  
R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 5 átomos de C,

- 10 C) del 0,01 al 5 % en peso de un óxido alcalinotérreo,  
D) del 0 al 80 % en peso de aditivos adicionales,

dando como resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a D) el 100 %.

- 15 Además, la invención se refiere al uso de los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención para la producción de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo, así como los cuerpos de moldeo que pueden obtenerse a este respecto.

Los polioximetilenos se usan con frecuencia en el sector del motor, entrando éste en contacto con combustible diésel, que en este sector está a 90 °C y a más temperatura. A estas temperaturas es un gran problema la degradación del peso molecular. Además, hay nuevos desafíos para estos compuestos termoplásticos, dado que el biodiésel o combustibles diésel con bajo contenido en azufre se usan en los motores de la nueva generación.

- 20 Por el documento EP-A 855 424 se conocen aminas con impedimento estérico, benzotriazoles, benzoatos y benzofenonas como estabilizadores para POM.

Una combinación de polialquilenglicoles y ZnO se conoce por ejemplo por el documento US 6.489.388, así como por el documento WO 2003/027177 una combinación de hidróxido de metal, óxido de metal y antioxidantes.

- 25 Los compuestos de moldeo del estado de la técnica son mejorables con respecto a la estabilidad del combustible diésel, en particular a mayores temperaturas así como a lo largo de periodos de tiempo más largos. Además estos compuestos de POM son adecuados para los nuevos "diésel" sólo de manera insuficiente.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar compuestos de moldeo de POM, que presentan una buena estabilidad del combustible diésel (en particular a mayores temperaturas y a lo largo de periodos de tiempo más largos), incluyendo esto también nuevos combustibles diésel y mezclas de diésel.

- 30 Además, se mejorará la resistencia a los ácidos, resistencia al cloro (decoloración) y resistencia a la oxidación.

Por consiguiente, se descubrieron los compuestos de moldeo definidos al principio. Formas de realización preferidas se desprenden de las reivindicaciones dependientes.

- 35 Como componente A) contienen los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención del 10 al 99,98 % en peso, preferentemente del 20 al 99,48 % en peso y en particular del 25 al 98,95 % en peso de un homopolímero o copolímero de polioximetileno.

Los polímeros de este tipo son en sí conocidos por el experto y se describen en la bibliografía.

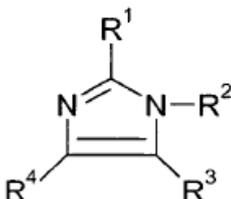
Muy en general, estos polímeros presentan al menos el 50 % en moles de unidades -CH<sub>2</sub>O- recurrentes en la cadena principal de polímero.

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

En el contexto de la invención se prefieren copolímeros de polioximetileno como componente A preferentemente, en particular aquellos que además de las unidades -CH<sub>2</sub>O- recurrentes presentan también hasta el 50, preferentemente



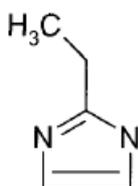
fórmula general



en la que los restos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> tienen independientemente entre sí el siguiente significado:

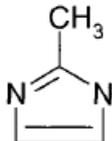
- 5 R<sup>1</sup> un resto alquilo con 1 a 5, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, en particular un resto metilo o resto etilo,
- R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 5, preferentemente de 1 a 4 átomos de C, en particular hidrógeno o un resto metilo o un resto etilo.

Imidazoles preferidos son:



2-Etilimidazol

10 y



2-Metilimidazol

Imidazol puede sintetizarse a partir de glioxal, amoniaco y formaldehído, por lo tanto el nombre anticuado glioxalina; también puede obtenerse a partir de etilenacetal de bromoacetaldehído mediante el calentamiento con formamida hasta 180 °C con la introducción de amoniaco.

- 15 Los derivados de imidazol se obtienen mediante la acción de formamida y formaldehído sobre bencilo y otras 1,2-dicetonas sustituidas a 180-200 °C. Mediante condensación de  $\alpha$ -halocetonas con amidinas pueden obtenerse así mismo derivados de imidazol.

- 20 Como componente C) contienen los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención de 0,01 a 5, preferentemente de 0,5 a 4 y en particular del 1 al 3 % en peso de un óxido alcalinotérreo. Se prefieren óxidos de Ca, Ba o Sr, prefiriéndose especialmente MgO.

- 25 MgO, Mr 40, 30. Polvo blanco, suelto, o cristales octaédricos o cúbicos con una densidad 3, 58, P.f. 2827+/- 30 °C, P.e. aproximadamente 3600 °C, insoluble en agua, se convierte mediante ésta lentamente en hidróxido de magnesio escasamente soluble. MgO cristalino se genera, por ejemplo con la calcinación de Mg, también con el recocido de hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, nitrato de magnesio, magnesita, mediante degradación de cloruro de magnesio con vapor de agua sobrecalentado, térmicamente a partir de sal amarga o kieserita. En la obtención a partir de agua de mar se prefiere con la ayuda de cal o dolomita Mg (OH)<sub>2</sub> calcinada o disuelta, que se separa y se calcina.

MgO preferido es de acuerdo con la invención un MgO, que contiene sólo muy bajos porcentajes de impurezas de metal (excepto metales alcalinos), preferentemente por debajo de 10000 ppm, en particular por debajo de 7000 ppm.

- 30 El tamaño de partícula medio preferido asciende a de 10 a 200  $\mu$ m, preferentemente de 20 a 100  $\mu$ m y en particular de 50 a 80  $\mu$ m. (Determinado mediante análisis granulométrico)

MgO adecuados pueden obtenerse en el mercado de Acros Organics y presentan por lo general menos de 10000 ppm de constituyentes secundarios de otros óxidos tales como sales que contienen CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SO<sub>4</sub>.

Como componente D) los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0 al 80 % en peso, preferentemente del 0 al 50 % en peso y en particular del 0 al 40 % en peso de aditivos adicionales.

5 Como componente D) los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,01 al 2 % en peso, preferentemente del 0,02 al 0,8 % en peso y en particular del 0,03 al 0,4 % en peso de talco, que es un silicato de magnesio hidratado de composición  $Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$  o  $3MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$ . Estos denominados filosilicatos de tres capas presentan una estructura cristalina triclínica, monoclínica o rómbica con aspecto en forma de hojas. En otros oligoelementos pueden estar presentes Mn, Ti, Cr, Ni, Na y K, pudiendo estar el grupo OH parcialmente sustituido por fluoruro.

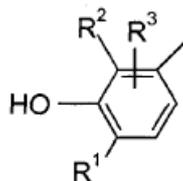
10 De manera especialmente preferente se usa talco, cuyo tamaño de partícula al 100 % asciende a  $< 20 \mu m$ . La distribución del tamaño de partícula se determina habitualmente mediante análisis de sedimentación, norma DIN 6616-1, y preferentemente asciende a:

	$< 20 \mu m$	100 % en peso
	$< 10 \mu m$	99 % en peso
	$< 5 \mu m$	85 % en peso
15	$< 3 \mu m$	60 % en peso
	$< 2 \mu m$	43 % en peso

Productos de este tipo pueden obtenerse en el mercado como Micro-Talc I.T. extra (empresa Norwegian Talc Minerals).

20 Como fenoles con impedimento estérico D) son adecuados en principio todos los compuestos con estructura fenólica, que presentan en el anillo fenólico al menos un grupo exigente estéricamente.

Preferentemente se tienen en cuenta por ejemplo compuestos de fórmula



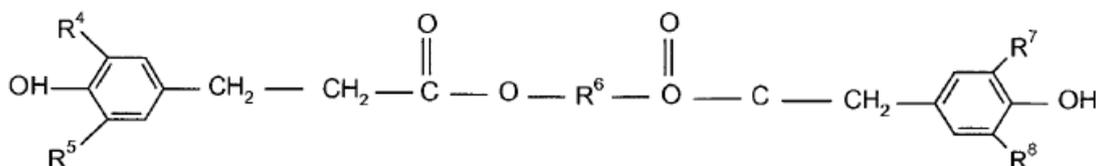
en la que significan:

25  $R^1$  y  $R^2$  un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, pudiendo ser los restos  $R^1$  y  $R^2$  iguales o diferentes y  $R^3$  un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxilo o un grupo amino sustituido.

Antioxidantes del tipo mencionado se describen por ejemplo en el documento DE-A 27 02 661 (documento US-A 4 360 617).

Un grupo adicional de fenoles con impedimento estérico preferidos se derivan de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, en particular de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

30 Compuestos especialmente preferidos de esta clase son compuestos de fórmula



en la que  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$  y  $R^8$  independientemente entre sí grupos alquilo  $C_1-C_8$ , que por su parte pueden estar sustituidos (al menos uno de ellos es un grupo exigente estéricamente) y  $R^6$  un resto alifático divalente con 1 a 10 átomos de C, que puede presentar también enlaces C-O en la cadena principal.

35 Compuestos preferidos, que corresponden a estas formas, son



Otras poliamidas adecuadas se comercializan por la empresa Du Pont con el nombre Elvamide®.

La producción de estas poliamidas se describe en el documento mencionado anteriormente. La relación de grupos amino terminales con respecto a grupos ácido terminales puede controlarse mediante variación de la relación molar de los compuestos de partida.

- 5 El porcentaje de la poliamida en los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención asciende a desde el 0,001 hasta 2 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1,99 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,08 % en peso.

Mediante el uso conjunto de un producto de policondensación de 2,2-di-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) y epiclorhidrina puede mejorarse en algunos casos la capacidad de dispersión de las poliamidas usadas.

- 10 Los productos de condensación de este tipo a partir de epiclorhidrina y bisfenol A se encuentran comercialmente disponibles. Procedimientos para su producción son conocidos así mismo para el experto. Nombres comerciales de los policondensados son Phenoxy® (de Union Carbide Corporation) o Epikote® (empresa Shell). El peso molecular de los policondensados puede variar en amplios límites; en principio son adecuados todos los tipos que pueden obtenerse en el mercado.

- 15 Como componente D) los compuestos de moldeo de polioximetileno de acuerdo con la invención pueden contener del 0,002 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,005 al 0,5 % en peso y en particular del 0,01 al 0,3 % en peso, con respecto al peso total de los compuestos de moldeo de uno o varios silicatos de alcalinotérreos y/o glicerofosfatos alcalinotérreos. Como metales alcalinotérreos para la formación de los silicatos y glicerofosfatos han resultado ser excelentes preferentemente calcio y en particular magnesio. Se emplean convenientemente glicerofosfato de calcio y preferentemente glicerofosfato de magnesio y/o silicato de calcio y preferentemente silicato de magnesio, prefiriéndose como silicatos de alcalinotérreos, en particular aquellos que se describen por la fórmula



en la que significan

- 25 Me un metal alcalinotérreo, preferentemente calcio o en particular magnesio,  
 x un número de 1,4 a 10, preferentemente de 1,4 a 6 y  
 n un número igual o mayor que 0, preferentemente de 0 a 8.

Los compuestos D) se usan de manera ventajosa en forma finamente triturada. Los productos con un tamaño de partícula promedio inferior a 100 µm, preferentemente inferior a 50 µm son especialmente adecuados.

Preferentemente se emplean silicatos de calcio y de magnesio y/o glicerofosfatos de calcio y de magnesio. Éstos pueden especificarse en detalle mediante lo siguientes datos característicos:

- 30 Silicato de calcio o de magnesio:

contenido en CaO o MgO: del 4 al 32 % en peso, preferentemente del 8 al 30 % en peso y en particular del 12 al 25 % en peso,  
 relación SiO<sub>2</sub> : CaO o SiO<sub>2</sub> : MgO (mol/mol) : 1,4 a 10, preferentemente 1,4 a 6 y en particular 1,5 a 4,  
 peso a granel: de 10 a 80 g/100 ml, preferentemente de 10 a 40 g/100 ml y tamaño de grano promedio:  
 35 inferior a 100 µm, preferentemente inferior a 50 µm y

Glicerofosfatos de calcio y de magnesio:

- 40 contenido en CaO o MgO: superior al 70 % en peso, preferentemente superior al 80 % en peso  
 residuo de incandescencia: del 45 al 65 % en peso  
 punto de fusión: superior a 300 °C y  
 tamaño de grano promedio: inferior a 100 µm, preferentemente inferior a 50 µm.

- 45 Como componente D) los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,01 al 5, preferentemente del 0,09 al 2 y en particular del 0,1 al 0,7 % en peso de al menos un éster o una amida de ácidos carboxílicos saturados o insaturados con 10 a 40 átomos de C preferentemente de 16 a 22 átomos de C con polioles o alcoholes alifáticos saturados o aminas con 2 a 40 átomos de C preferentemente de 2 a 6 átomos de C o un éter, que se deriva de alcoholes y óxido de etileno.

Los ácidos carboxílicos pueden ser mono o divalentes. Como ejemplos se mencionan ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margárico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y especialmente preferentemente ácido esteárico, ácido cáprico así como ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

- 50 Los alcoholes alifáticos pueden ser mono o tetravalentes. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, pentaeritritol, prefiriéndose glicerol y pentaeritritol.

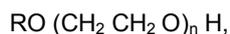
Las aminas alifáticas pueden ser mono o trivalentes. Ejemplos de ello son estearilamina, etilendiamina,

propilendiamina, hexametildiamina, di(6-aminohexil)amina, prefiriéndose especialmente etilendiamina y hexametildiamina. Ésteres o amidas preferidos son de manera correspondiente diestearato de glicerol, estearato de glicerol, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerol, trilaurato de glicerol, monobehenato de glicerol y tetraestearato de pentaeritritol.

- 5 También pueden usarse mezclas de distintos éteres o amidas o ésteres con amidas en combinación, siendo cualquiera la relación de mezcla.

Además son adecuados polieterpolioles o poliesterpolioles, que están esterificados o eterificados con ácidos carboxílicos mono o polivalentes, preferentemente ácidos grasos. Productos adecuados pueden obtenerse en el mercado por ejemplo como Loxiol® EP 728 de la empresa Henkel KGaA.

- 10 Éteres preferidos, que se derivan de alcoholes y óxido de etileno, presentan la fórmula general



en la que R significa un grupo alquilo con 6 a 40 átomos de carbono y n un número entero mayor/igual a 1.

Para R se prefiere particularmente un alcohol graso C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> saturado con n 50, que puede obtenerse en el mercado como Lutensol® AT 50 de la empresa BASF SE.

- 15 Como componentes adicionales D) los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener del 0,0001 al 1 % en peso, preferentemente del 0,001 al 0,8 % en peso y en particular del 0,01 al 0,3 % en peso de otros agentes de nucleación.

- 20 Como agentes de nucleación se tienen en cuenta todos los compuestos conocidos, por ejemplo cianurato de melamina, compuestos de boro tales como nitruro de boro, ácido silícico, pigmentos tales como por ejemplo Heliogenblau® (pigmento de ftalocianina de cobre; marca registrada de BASF SE).

- 25 Como compuestos de relleno en cantidades hasta el 50 % en peso, preferentemente del 5 al 40 % en peso se mencionan por ejemplo whiskers de titanato de potasio, fibras de carbono y preferentemente fibras de vidrio, pudiendo usarse las fibras de vidrio por ejemplo en forma de tejido, esteras, velos de vidrio y/o hilados de seda de vidrio o seda de vidrio cortada de vidrio E pobre en alcalinos con un diámetro de 5 a 200 μm, preferentemente de 8 a 50 μm, presentando los compuestos de relleno en forma de fibra tras su incorporación preferentemente una longitud media de 0,05 a 1 μm, en particular de 0,1 a 0,5 μm.

Otros compuestos de relleno adecuados son por ejemplo carbonato de calcio o esferas de vidrio, preferentemente en forma molida o mezclas de estos compuestos de relleno.

- 30 Como aditivos adicionales se mencionan, en cantidades de hasta el 50, preferentemente del 0 al 40 % en peso, de polímeros modificados al impacto (a continuación denominado también como polímeros elásticos como el caucho o elastómeros).

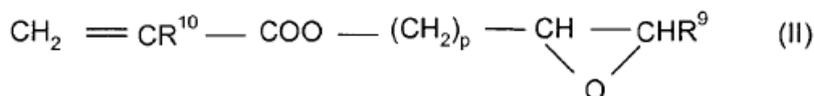
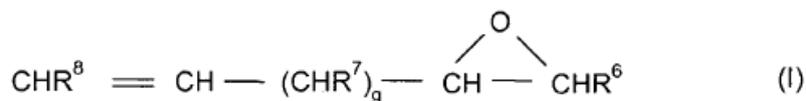
Tipos preferidos de tales elastómeros son los denominados cauchos de etileno-propileno (EPM) o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM).

- 35 Los cauchos de EPM ya no tienen en general prácticamente ningún doble enlace, mientras que los cauchos de EPDM pueden presentar de 1 a 20 dobles enlaces / 100 átomos de C.

- 40 Como monómeros de dieno para cauchos de EPDM se mencionan por ejemplo dienos conjugados tales como isopreno y butadieno, dienos no conjugados con 5 a 25 átomos de C tales como penta-1,4-dieno, hexa-1,4-dieno, hexa-1,5-dieno, 2,5-dimetilhexa-1,5-dieno y octa-1,4-dieno, dienos cíclicos tales como ciclopentadieno, ciclohexadieno, ciclooctadieno y dicitropentadieno así como alqueniilnorbornenos tales como 5-etiliden-2-norborneno, 5-butiliden-2-norborneno, 2-metalil-5-norborneno, 2-isopropenil-5-norborneno y triciclodienos tales como 3-metil-triciclo(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadieno o mezclas de los mismos. Se prefieren hexa-1,5-dieno, 5-etiliden-norborneno y dicitropentadieno. El contenido en dieno de los cauchos de EPDM asciende preferentemente a del 0,5 al 50, en particular del 1 al 8 % en peso, con respecto al peso total del caucho.

- 45 Los cauchos de EPDM pueden estar injertados también con otros monómeros, por ejemplo con glicidilo (met)acrilatos, ésteres de ácido (met)acrílico y (met)acrilamidas.

Un grupo adicional de cauchos preferidos son copolímeros del etileno con ésteres de ácido (met)acrílico. Adicionalmente los cauchos pueden contener aún monómeros que contienen grupos epoxi. Estos monómeros que contienen grupos epoxi se incorporan preferentemente mediante la adición de monómeros que contienen grupos epoxi de fórmulas generales I o II a la mezcla de monómeros en el caucho



en la que R<sup>6</sup> - R<sup>10</sup> representan hidrógeno o grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C y m es un número entero de 0 a 20, g es un número entero de 0 a 10 y p es un número entero de 0 a 5.

- 5 Preferentemente los restos R<sup>6</sup> a R<sup>8</sup> significan hidrógeno, donde m representa 0 o 1 y g representa 1. Los compuestos correspondientes son alilglicidil éter y vinilglicidil éter.

Compuestos preferidos de fórmula II son ésteres que contienen grupos epoxi del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, tales como acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

- 10 De manera ventajosa, los copolímeros se componen del 50 al 98 % en peso de etileno, del 0 al 20 % en peso monómeros que contienen grupos epoxi así como de la cantidad restante de ésteres de ácido (met)acrílico.

Se prefieren especialmente copolímeros

- del 50 al 98, en particular del 55 al 95 % en peso de etileno,  
 del 0,1 al 40, en particular del 0,3 al 20 % en peso de acrilato de glicidilo y/o metacrilato de glicidilo, ácido  
 (met)acrílico y/o anhídrido del ácido maleico y  
 15 del 1 al 50, en particular del 10 al 40 % en peso de acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Otros ésteres preferidos del ácido acrílico y/o metacrílico son los ésteres metílico, etílico, propílico e i- o t-butílico.

Además pueden usarse también ésteres vinílicos y vinil éteres como comonómeros.

- 20 Los copolímeros de etileno descritos anteriormente pueden prepararse según procedimientos en sí conocidos, preferentemente mediante copolimerización estadística a alta presión y alta temperatura. Procedimientos correspondientes se conocen en general.

Elastómeros preferidos son polímeros en emulsión, cuya producción se describe por ejemplo en Blackley en la monografía "Emulsion Polymerization". Los emulsionantes y catalizadores que pueden usarse son en sí conocidos.

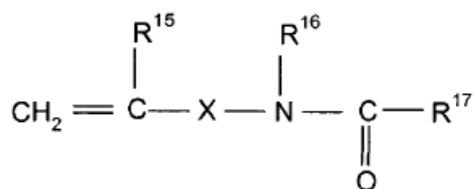
- 25 En principio pueden usarse elastómeros de construcción homogénea o también aquéllos con una estructura de capas. La estructura de tipo capas se determina, entre otras cosas, mediante el orden de adición de los monómeros individuales; también la morfología de los polímeros se ve afectada por este orden de adición.

- 30 Sólo de manera representativa se mencionan en este caso como monómeros para la producción de la parte de caucho de los elastómeros, acrilatos tales como por ejemplo acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilatos correspondientes, butadieno e isopreno así como mezclas de los mismos. Estos monómeros pueden copolimerizarse con otros monómeros tales como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, vinil éteres y otros acrilatos o metacrilatos tales como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de propilo.

La fase blanda o de caucho (con una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C) de los elastómeros puede representar el núcleo, la envoltura exterior o una capa intermedia (en el caso de elastómeros con estructura de más de dos capas); en el caso de elastómeros de varias capas pueden existir también varias capas de una fase de caucho.

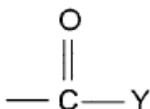
- 35 Si además de la fase de caucho participa también uno o varios componentes duros (con temperaturas de transición vítrea de más de 20 °C) en la estructura del elastómero, entonces se producen en general mediante polimerización de estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, α-metilestireno, p-metilestireno, ésteres de ácido acrílico y ésteres de ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo como monómeros principales. Además pueden usarse también en este caso pequeños porcentajes de otros comonómeros.

- 40 En algunos casos ha resultado ser ventajoso usar polímeros en emulsión, que presentan grupos reactivos en la superficie. Grupos de este tipo son por ejemplo grupos epoxi, amino o amida así como grupos funcionales, que pueden introducirse mediante el uso conjunto de monómeros de fórmula general



en la que los sustituyentes pueden tener el siguiente significado:

- R<sup>15</sup>      hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,
- R<sup>16</sup>      hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o un grupo arilo, en particular fenilo,
- 5    R<sup>17</sup>      hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, un grupo arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> u - OR<sup>18</sup>
- R<sup>18</sup>      un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> o grupo arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, que pueden estar sustituidos opcionalmente con grupos que contienen O o N,
- X        un enlace químico, un grupo alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o grupo arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o



- 10    Y        OZ o NH- Z y
- Z        un grupo alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o grupo arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>.

También los monómeros de injerto descritos en el documento EP-A 208 187 son adecuados para la introducción de grupos reactivos en la superficie.

- 15    Como ejemplos adicionales se mencionan aún acrilamida, metacrilamida y ésteres sustituidos del ácido acrílico o ácido metacrílico tal como metacrilato de (N-t-butilamino)etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)etilo, acrilato de (N,N-dimetilamino)metilo y acrilato de (N,N-dietilamino)etilo.

Además las partículas de la fase de caucho pueden estar también reticuladas. Monómeros que actúan como agentes de reticulación son por ejemplo buta-1,3-dieno, divinilbenceno, ftalato de dialilo, diacrilato de butanodiol y acrilato de dihidrociclopentadienilo así como los compuestos descritos en el documento EP-A 50 265.

- 20    Además pueden usarse también los denominados monómeros que reticulación por injerto (*graftlinking monomers*), es decir, monómeros con dos o más dobles enlaces polimerizables, que durante la polimerización reaccionan con diferentes velocidades. Preferentemente se usan aquellos compuestos, en los que al menos un grupo reactivo polimeriza con aproximadamente la misma velocidad que el resto de monómeros, mientras que el otro grupo reactivo (o grupos reactivos) polimeriza por ejemplo de manera claramente más lenta). Las diferentes velocidades de polimerización conllevan un porcentaje determinado de dobles enlaces insaturados en el caucho. Si a
- 25    continuación se injerta otra fase sobre un caucho de este tipo, entonces los dobles enlaces presentes en el caucho reaccionan al menos parcialmente con los monómeros de injerto con formación de enlaces químicos, es decir, la fase injertada está unida al menos parcialmente a través de enlaces químicos con la base de injerto.

- 30    Ejemplos de tales monómeros de reticulación por injerto son monómeros que contienen grupos alilo, en particular ésteres alílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, itaconato de dialilo o los compuestos de monoalilo correspondientes de estos ácidos dicarboxílicos. Existe además una pluralidad de otros monómeros de reticulación por injerto adicionales; para más detalles se remite en este caso por ejemplo al documento US-PS 4 148 846.

- 35    En general, el porcentaje de estos monómeros de reticulación en el componente C) asciende hasta el 5 % en peso, preferentemente no más de 3 % en peso, con respecto a C).

A continuación se exponen algunos polímeros en emulsión preferidos. En primer lugar han de nombrarse en este caso polímeros de injerto con un núcleo y al menos una envuelta exterior, que tienen la siguiente estructura:

Monómeros para el núcleo	Monómeros para la envuelta
buta-1,3-dieno, isopreno, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo o mezclas de los mismos, opcionalmente junto con monómeros de reticulación	Estireno, acrilonitrilo, (met)-acrilatos, opcionalmente con grupos reactivos tal como se describen en el presente documento

En lugar de polímeros de injerto con una estructura de varias capas, también pueden usarse elastómeros homogéneos, es decir, de una sola capa, de buta-1,3-dieno, isopreno y acrilato de n-butilo o sus copolímeros. También estos productos pueden producirse mediante el uso conjunto de monómeros de reticulación o monómeros con grupos reactivos.

- 5 Los elastómeros C) descritos pueden producirse también según otros procedimientos habituales, por ejemplo mediante polimerización en suspensión.

Como elastómeros adecuados adicionales se mencionan poliuretanos termoplásticos, que se describen por ejemplo en los documentos EP-A 115 846, EP-A 115 847 así como el documento EP-A 117 664.

Naturalmente pueden usarse también mezclas de los tipos de caucho expuestos anteriormente.

- 10 Los compuestos de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener también aditivos habituales adicionales y agentes auxiliares de procesamiento. Sólo a modo de ejemplo se mencionan en este caso aditivos para la intercepción de formaldehído (eliminadores de formaldehído), ablandadores, promotores de la adhesión y pigmentos. El porcentaje de tales aditivos se encuentra en general en el intervalo del 0,001 al 5 % en peso.

- 15 La producción de los compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención tiene lugar mediante mezclado de los componentes de manera en sí conocida, por lo que en este caso sobre datos detallados. De manera ventajosa, el mezclado de los componentes tiene lugar en una prensa extrusora.

El componente B) y C) así como opcionalmente el/los componente(s) D) en una forma de producción preferida, puede aplicarse preferentemente a temperaturas ambiente sobre el granulado de A) y a continuación extruirse.

- 20 A partir de los compuestos de moldeo pueden producirse cuerpos de moldeo (también productos semiacabados, láminas, películas y espumas) de cualquier tipo. Los compuestos de moldeo se caracterizan por una muy buena resistencia al diésel, resistencia al cloro y resistencia a disolventes con, al mismo tiempo, una buena estabilidad térmica y mecánica.

- 25 En particular es posible el procesamiento de los componentes individuales (sin formación de grumos o apelmazamiento) sin problemas y en breves tiempos de ciclo, de modo que se tienen en cuenta en particular elementos estructurales de pared delgada como aplicación.

Éstos son adecuados para la producción de fibras y monofilamentos, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo, en particular para aplicaciones del siguiente tipo:

- 30 piezas añadidas de cepillo para cepillos de dientes eléctricos, cuerpos de válvula y carcasas de válvula para lavados de WC, accesorios de desagüe y piezas funcionales de accesorios, por ejemplo mezcladoras monomando, cabezas de ducha y piezas internas conductoras de medios, boquillas, cojinetes y elementos de control para sistemas de riego y de aspersión e instalaciones de lavado de faros,
- 35 carcasas para filtros de agua, unidades de caldeo para instalaciones de preparación de café, válvulas de dosificación de aerosol y piezas funcionales para pulverizadores, rodillos y piezas funcionales para guías de cajones, recipientes, tapas de cierre y mecanismos de ajuste para barras desodorantes, barras de labios, artículos cosméticos,
- 40 elementos de almacenamiento, casquillos de guía y de deslizamiento para la construcción de máquinas y de automóviles, ruedas dentadas, husillos, tornillos sin fin y otros componentes para mecanismos de transmisión, de ajuste y de conexión, cintas de correr,
- 45 recipientes para líquidos, tapas y cierres para líquidos, entre otros, en la construcción de automóviles, tapas de tanque, bridas de tanque, filtros, carcasas para filtros, tubos, carcasas de acumulación, válvulas de inversión de instalaciones de combustible en la construcción de automóviles, tubos de admisión, medidores de gas.

- 50 Para el sector doméstico y de las cocinas es posible el uso del POM mejorado en cuanto al flujo para la producción de componentes para aparatos de cocina, tales como por ejemplo freidoras, planchas, botones, así como aplicaciones en el sector de jardinería-ocio, por ejemplo componentes para sistemas de riego o aparatos de jardín.

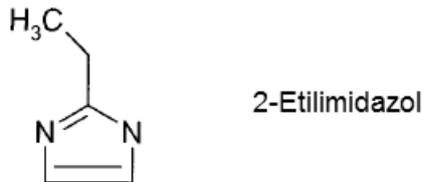
### Ejemplos

Se usaron los siguientes componentes:

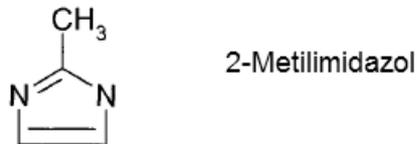
Componente A)

5 Copolímero de polioximetileno a partir del 98,8 % en peso de trioxano y el 1,2 % en peso de butanodiolformal. El producto contenía aún aproximadamente del 6 al 8 % en peso de trioxano sin reaccionar y el 5 % en peso de partes térmicamente inestables. Después de la degradación de las partes térmicamente inestables, el copolímero tenía una tasa de volumen en fundido MVR de 9,5 cm<sup>3</sup>/10 min. (temperatura de fusión 190 °C, carga nominal 2,16 kg, según la norma ISO 1133).

Componente B/1:



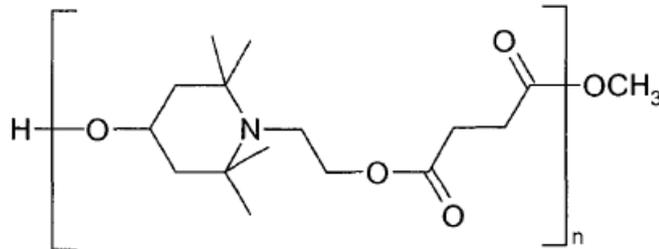
Componente B/2:



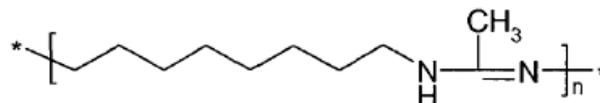
10

Componentes de comparación B/1V

Tinuvin® 622, N° de CAS 65447-77-0



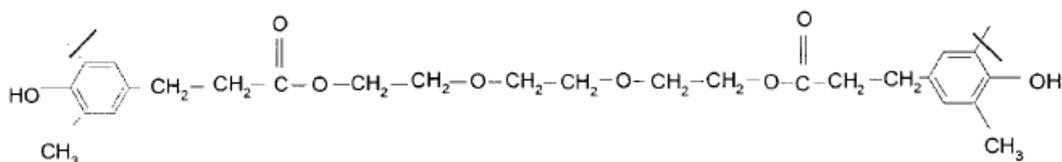
- 15 B/ 2V  
1-Metilimidazol  
B/ 3V  
2-Fenilimidazol  
B/ 4V  
Imidazol  
20 B/ 5V  
Poliamidina:



- 25 n = 23  
M<sub>n</sub> = 3871 g/mol  
Componente C)  
MgO d<sub>50</sub> = 73 μm

Componente D1)

Antioxidante Irganox® 245 de la empresa Ciba Geigy:



Componente D2:

5 Silicato de magnesio sintético Ambosol® de la empresa Societé Nobel, Puteaux con las siguientes propiedades:

	contenido en MgO	≥14,8 % en peso
	contenido en SiO <sub>2</sub>	≥59 % en peso
	relación SiO <sub>2</sub> :MgO	2,7 mol/mol
	densidad aparente	de 20 a 30 g/100 ml
10	pérdida por recocido	< 25 % en peso

Componente D3)

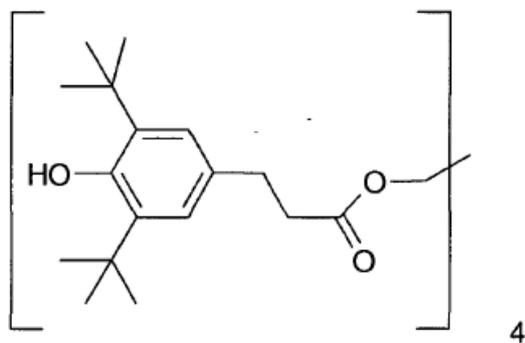
Diesterato de glicerol Loxiol® VP 1206 de la empresa Henkel KGaA

Componente D4)

15 Oligómero de poliamida con un peso molecular de aproximadamente 3000 g/mol, producido a partir de caprolactama, hexametildiamina, ácido adípico y como regulador del peso molecular ácido propiónico apoyándose en los ejemplos 5-4 del documento USA 3.960.984 ("PA-dicapped").

Componente D5)

Irganox® 1010 FF



20 Componente D6)

Condensado de melaminaformaldehído

Para la producción de los compuestos de moldeo se mezcló el componente A con las cantidades mencionadas anteriormente de los componentes D1 a D6 en una mezcladora en seco a una temperatura de 23 °C. La mezcla así obtenida se proporcionó con B y C a una prensa extrusora de doble husillo (ZSK 30 de la empresa Werner & Pfeleiderer) con dispositivo de desgasificación, se homogeneizó a 220 °C, se desgasificó y la mezcla homogeneizada se prensó y se granuló mediante una boquilla como hebra.

El componente A en los ejemplos contenía en cada caso

D1	0,35 % en peso
D2	0,05 % en peso
D3	0,15 % en peso
D4	0,04 % en peso
D5	0,1 % en peso
D6	0,2 % en peso



ES 2 436 628 T3

(continuación)

Haltermann Diésel CEC RF 91-A-81						
Ejemplos	Módulo E	Límite de fluencia	Deformación de fluencia	Alargamiento de rotura	Resistencia al choque con probeta entallada	Pérdida de masa
	[Mpa]	[Mpa]	[%]	[%]	[KJ/m <sup>2</sup> ]	[%]
V4 - 14 Días	2737	68,8	11,1	24,4	5,41	0,61
V4 - 28 Días	2616	66,8	11,9	25,3	4,8	0,3
V4 - 56 Días	2676	65,4	11,2	12	5,36	-1,44
V 1 - 0 Días	2914	67,3	9,81	31,9	5,41	0
V 1 - 7 Días	2794	68,7	10,8	21,8	3,3	-2,8
V 1 - 14 Días	2819	69,2	10,7	19,7	5,62	-14
V 1 - 28 Días	2755	68,1	10,3	17,6	7,99	-33,64
V 1 - 56 Días						-73,8
Ejemplo 1 - 0 Días	2957	67,1	8,79	24	5,44	0
Ejemplo 1 - 7 Días	2771	68,1	10,2	18,4	4,7	0,51
Ejemplo 1 - 14 Días	2680	67,1	10,9	16,4	5,2	0,29
Ejemplo 1 - 28 Días	2665	67,3	11	22,2	5,19	0,52
Ejemplo 1 - 56 Días	2699	65,9	10,5	13,2	5,39	-0,63
Ejemplo 2 - 0 Días	2980	67,2	8,54	25,7	5,04	0
Ejemplo 2 - 7 Días	2768	68	10,1	24,4	5,2	0,41
Ejemplo 2 - 14 Días	2703	67	10,6	20,1	5,37	0,16
Ejemplo 2 - 28 Días	2647	67,1	11,1	24,1	5,4	0,26
Ejemplo 2 - 56 Días	2665	65,7	10,4	14,2	4,53	-0,23
V5 - 0 Días	3080	66,9	8,42	20,9	4,47	0
V5 - 7 Días	2614	67,5	12,3	16,4	3,94	0,78
V5 - 14 Días	2529	66,8	12,6	14,1	3,45	0,7
V5 - 28 Días	2518	65,7	8,68	8,68	1,58	0,49
V5 - 56 Días	2416	55,9	5,73	5,73	1,49	-0,07

ES 2 436 628 T3

(continuación)

75 % de diésel CEC RF 06- 03 + 25 % de biodiésel, norma DIN EN 14214						
Ejemplos	Módulo E	Límite de fluencia	Deformación de fluencia	Alargamiento de rotura	Resistencia al choque con probeta entallada	Pérdida de masa
	[Mpa]	[Mpa]	[%]	[%]	[KJ/m <sup>2</sup> ]	[%]
V2 - 0 Días	2936	66	8,82	28,3	5,52	0
V2 - 7 Días	2617	67,3	12,3	27,3	5,34	0,33
V2 - 14 Días	2512	66,5	12,9	20	5,37	0,29
V2 - 28 Días	2438	63,8	7,59	7,59	3,19	0,04
V2 - 56 Días	2278	49,8	4,51	4,51	1,53	-0,8
V3 - 0 Días	3017	66,9	8,76	26,7	5,48	0
V3 - 7 Días	2637	67,9	12,3	27,2	5,4	0,53
V3 - 14 Días	2539	67,2	12,7	21,8	5,15	0,6
V3 - 28 Días	2476	65,2	9,74	9,97	3,63	0,44
V3 - 56 Días	2369	50,9	4,46	4,46	1,51	-0,05
V4 - 0 Días	2969	66,8	8,78	26,1	5,52	0
V4 - 7 Días	2616	67,6	12,2	19,3	5,26	0,41
V4 - 14 Días	2521	66,6	12,4	15,9	4,76	0,47
V4 - 28 Días	2352	52,7	4,25	4,25	1,69	0,03
V4 - 56 Días	2322	45,2	3,58	3,58	1,48	-1,16
V1 - 0 Días	2836	66,6	9,29	32,6	5,42	0
V1 - 7 Días	2486	67,1	13,1	35,3	5,26	0,6
V1 - 14 Días	2370	65,9	13,7	37,6	5,98	0,75
V1 - 28 Días	2254	65,5	14,7	26,1	5,15	0,85
V1 - 56 Días	2360	56,6	5,25	5,25	2,53	0,44
Ejemplo 1 - 0 Días	2957	67,1	8,79	24	5,44	0
Ejemplo 1 - 7 Días	2645	68,1	11,7	21,5	4,6	0,26
Ejemplo 1 - 14 Días	2555	65,6	11	11,6	3,15	0,25
Ejemplo 1 - 28 Días	2376	60,9	7,79	7,79	1,97	-0,07
Ejemplo 1 - 56 Días	2395	52,6	4,77	4,77	1,6	-1,02

# ES 2 436 628 T3

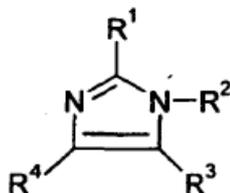
(continuación)

75 % de diésel CEC RF 06- 03 + 25 % de biodiésel, norma DIN EN 14214						
Ejemplos	Módulo E	Límite de fluencia	Deformación de fluencia	Alargamiento de rotura	Resistencia al choque con probeta entallada	Pérdida de masa
	[Mpa]	[Mpa]	[%]	[%]	[KJ/m <sup>2</sup> ]	[%]
Ejemplo 2 - 0 Días	2980	67,2	8,54	25,7	5,04	0
Ejemplo 2 - 7 Días	2701	68	10,7	14,7	3,26	0,14
Ejemplo 2 - 14 Días	2497	64,3	11	11,6	3,02	0,13
Ejemplo 2 - 28 Días	2414	61,1	8,33	8,33	1,68	-0,12
Ejemplo 2 - 56 Días	2403	44,5	3,04	3,04	1,59	-0,91

**REIVINDICACIONES**

1. Compuestos de moldeo termoplásticos, que contienen

- A) del 10 al 99,98 % en peso de un homopolímero o copolímero de polioximetileno,
- B) del 0,01 al 5 % en peso de un imidazol de fórmula general



5

en la que los restos R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> tienen independientemente entre sí el siguiente significado:

- R<sup>1</sup> un resto alquilo con 1 a 5 átomos de C,
- R<sup>2</sup> a R<sup>4</sup> hidrógeno, un resto alquilo con 1 a 5 átomos de C,

10

- C) del 0,01 al 5 % en peso de un óxido alcalinotérreo,
- D) del 0 al 80 % en peso de aditivos adicionales,

dando como resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes A) a D) el 100 %.

2. Compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen como componente C) óxido de magnesio.

15

3. Compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en los que el componente C) contiene menos de 10000 ppm de impurezas de metal.

4. Compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en los que el componente C) presenta un tamaño de partícula medio d<sub>50</sub> de 10 a 200 μm.

5. Compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en los que R<sup>1</sup> del componente B) significa un resto metilo o resto etilo.

20

6. Compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en los que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> significan hidrógeno o resto metilo o resto etilo.

7. Uso de los compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo.

25

8. Fibras, láminas y cuerpos moldeados de cualquier tipo que pueden obtenerse a partir de los compuestos de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6