

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 454**

51 Int. Cl.:

C08L 59/04 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/24 (2006.01)

C08K 5/3432 (2006.01)

C08K 5/3475 (2006.01)

C08K 5/3477 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2007 E 07743729 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2036949**

54 Título: **Composición de resina de poliacetal**

30 Prioridad:

30.06.2006 JP 2006180951

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

28.05.2014

73 Titular/es:

**POLYPLASTICS CO., LTD. (100.0%)
18-1, KONAN 2-CHOME, MINATO-KU
TOKYO 108-8280, JP**

72 Inventor/es:

HASE, HIROYUKI

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 463 454 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 poliacetal

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina de poliacetal que tiene excelente procesabilidad y estabilidad, que suprime significativamente la generación de formaldehído del artículo moldeado de la misma, lo que previene la exudación de los componentes mezclados, y da excelente resistencia al desgaste por la intemperie (luz).

10

Antecedentes técnicos

La resina de poliacetal tiene varias propiedades excelentes y los artículos modelados a partir de la misma se utilizan en campos de gran alcance, pero tiene tal naturaleza que es probable que se descomponga en una atmósfera oxidante calentada, o condiciones ácidas o alcalinas debido a las características estructurales químicas de la misma. Según esto, como el objeto para resina de poliacetal, se menciona darla una alta estabilidad térmica para suprimir la generación de formaldehído durante el proceso de moldeo o de los artículos moldeados de la misma. Cuando la estabilidad térmica es baja, el polímero se descompone mediante tratamiento con calor en tal proceso como extrusión o moldeo, lo que produce de esta manera la generación de materia que se adhiere al molde (depósito del molde), o la disminución de la moldeabilidad o propiedades mecánicas. Además, el formaldehído generado por la descomposición es químicamente activo y forma ácido fórmico por oxidación para producir efectos adversos en la resistencia térmica de la resina de poliacetal, o cuando se usa resina de poliacetal que genera una gran cantidad de formaldehído para componentes y similares de dispositivos eléctricos/electrónicos, el formaldehído generado o el ácido fórmico que es el producto oxidado del mismo pueden ser factores para producir la corrosión de partes de contacto metálicas, o descoloración o error de contacto debido a la adherencia de un compuesto orgánico. Aunque se genera una cantidad muy pequeña de formaldehído de artículos moldeados de resina de poliacetal en condiciones de uso habituales, el formaldehído generado mismo constituye una de las causas para la contaminación del entorno de trabajo en procesos de ensamblaje de componentes o entorno de uso de los productos finales.

15

20

25

30

35

40

45

50

Consecuentemente, para estabilizar la resina de poliacetal, se mezclan un antioxidante u otros estabilizantes. Respecto al antioxidante que se va a añadir a la resina de poliacetal, se conocen compuestos fenólicos que tienen impedimento estérico (fenol impedido), compuestos amina que tiene impedimento estérico (amina impedida) y similares. Como los otros estabilizantes, se usan melamina, poliamida, hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, y similares. Además, habitualmente, el antioxidante se usa en combinación con otro estabilizante. Sin embargo, solo mezclando tal estabilizante de propósito general a la resina de poliacetal que tiene calidad normal de formaldehído, es difícil reducir drásticamente el formaldehído generado, particularmente, el formaldehído generado de los artículos moldeados. Además, se divulgan composiciones de resina de poliacetal que se han mezclado con varios compuestos para resolver el problema anterior y reducir la cantidad de generación de formaldehído. Por ejemplo, se divulga una composición de resina de poliacetal que contiene resina de poliacetal y un compuesto glioxidiureido [documento JP-A 10-182928 (reivindicación 1)], una composición de resina de poliacetal que contiene resina de poliacetal y un compuesto que contiene nitrógeno cíclico (glicociamidina tal como creatinina o derivados de la misma) [documento JP-A 11-335518 (reivindicación 1)], una composición de resina de poliacetal que contiene resina de poliacetal, al menos un estabilizante de procesamiento seleccionado de polialquilenglicol, éster de ácido graso, amida de ácido graso y sal metálica de ácido graso, y al menos un inhibidor seleccionado de urea o derivados de la misma y derivados de amidina [documento JP-A 12-26704 (reivindicación 1)], una composición de resina de poliacetal constituida de resina de poliacetal, un compuesto basado en fenol impedido, un compuesto espiro que tiene un anillo de triacina, y al menos uno seleccionado de estabilizador de procesamiento y un estabilizador de resistencia al calor [documento JP-A 2003-113289 (reivindicación 1)], y una composición de resina de poliacetal obtenida mezclando resina de poliacetal con un derivado de guanamina tal como benzoguanamina como estabilizante [documento JP-A 62-190248], y similares.

55

Además, el documento JP-A 2005-112995 divulga una composición de resina de poliacetal constituida por un copolímero de poliacetal con un grupo terminal especificado y un inhibidor de formaldehído y, como inhibidor de formaldehído, compuestos de guanamina, compuestos basados en urea, compuestos basados en carboxilato de hidracida y similares.

60

Por otra parte, para mejorar la resistencia al desgaste por la intemperie de la resina de poliacetal, el documento JP-A 61-36339 divulga una composición obtenida añadiendo un material basado en benzotriazol o similar a un material basado en amina impedida a la resina de poliacetal para coexistir. Además, el documento JP-A 6-256623 divulga una composición para la que la resistencia al desgaste por la intemperie (luz) y la estabilidad térmica se han mejorado mezclando un antioxidante, tetrakis[metilen-3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)-propionato]metano, un estabilizador de luz, sebacato de bis-[N-metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo, y un absorbente de UV, 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)fenil]-benzotriazol.

65

Según las técnicas divulgadas en los documentos JP-A 10-182928 (reivindicación 1), JP-A 11-335518 (reivindicación 1), JP-A 12-26704 (reivindicación 1), JP-A 2003-113289 (reivindicación 1), JP-A 62-190248 y JP-A 2005-112995, es

posible reducir significativamente la generación de formaldehído de la resina de poliacetal, y según las técnicas divulgadas en los documentos JP-A 61-36339 y JP-A 6-256623, es posible impartir excelente resistencia al desgaste por la intemperie a la resina de poliacetal.

5 Solo una simple combinación de estas técnicas no puede, sin embargo, hacer posible la propiedad aditiva de los efectos. En particular, cuando se usan un fenol impedido y una amina impedida en combinación, un efecto opuesto disminuye la estabilidad térmica y la estabilidad a la luz, haciendo de esta manera muy difícil obtener una sustancia resina que tenga una excelente resistencia al deterioro por la intemperie, que suprima significativamente la generación de formaldehído, y que no tenga tal problema como aspecto defectuoso debido a la exudación de componentes mezclados.

10 El documento EP1688461 A1 describe una composición de resina de poliacetal que comprende una resina de poliacetal que tiene un contenido en trioxano de no más de 100 ppm y al menos un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en un antioxidante, un inhibidor de emisión de formaldehído, un estabilizador de procesamiento y un estabilizador de calor.

15 El documento WO2004058875A1 describe una composición de resina que está compuesta añadiendo aproximadamente de 0,001-5 partes en peso de un antioxidante y aproximadamente de 0,001-10 partes en peso de un compuesto de guanamina a 100 partes en peso de una resina de poliacetal. La composición de resina puede comprender además un estabilizador de procesamiento, un estabilizador de resistencia al calor, un estabilizador de desgaste a la intemperie, un agente colorante, un agente de control de brillo, un modificador de la resistencia al choque, un modificador de la propiedad de deslizamiento, y un relleno.

20 El documento JP2002212384A describe una composición de resina basada en poliacetal que comprende (A) 100 partes en peso de una resina de poliacetal y (B) de 0,001 a 100 partes en peso del condensado de un compuesto de fenol con un compuesto nitrogenado básico y un compuesto aldehído. La composición de resina basada en poliacetal puede contener un antioxidante, un estabilizador de resistencia al calor, una estabilidad de procesamiento, un estabilizador de la intemperie (luz), un colorante, y similares.

25 El documento JP2000239484A describe una composición que comprende un compuesto carboxilado que tiene un pKa de 3,6 o mayor junto con una resina de poliacetal. Los compuesto carboxilados usados incluyen polímeros hechos usando un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado como una unidad monómero. Se pueden añadir además, un antioxidante, un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, un estabilizador, un compuesto nitrogenado y similares.

30 El documento JP2000044769A describe una composición que comprende 100 partes en peso de materiales en polvo y granulares de una resina de poliacetal junto con 0,001-10 partes en peso de un inhibidor compuesto de un compuesto hidrogenado activo. El compuesto hidrogenado activo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ureas y amidinas.

40 **Divulgación de la invención**

Un fin de la presente invención es proporcionar una composición de resina de poliacetal que tenga excelente resistencia al desgaste por la intemperie (luz), capaz de suprimir significativamente la generación de formaldehído de artículos moldeados de la misma a niveles muy bajos, y también suprimir la exudación de los componentes mezclados.

Los inventores presentes han trabajado duro para resolver los problemas descritos anteriormente y, como resultado, han encontrado que el fin se puede alcanzar controlando estrictamente la combinación de los componentes de mezcla especificados, cantidades de mezcla y una proporción de mezcla, para completar la presente invención.

50 Es decir, la presente invención se refiere a una composición de resina de poliacetal, obtenida mezclando: (A) 100 partes en peso de un copolímero de poliacetal que tiene 1,0 mmol/kg o cantidad menor de un grupo terminal hemiformal, 2,0 mmol/kg o cantidad menor de un grupo terminal formilo, y 0,5% en peso o cantidad menor de un grupo terminal inestable; (B) de 0,03 a 0,30 partes en peso de un antioxidante basado en fenol impedido; con: (C) de 0,05 a 0,8 partes en peso de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (c-1) un compuesto de guanamina y (c-2) un compuesto de hidracida; (D) de 0,2 a 1 parte en peso de un estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina que tiene un grupo de impedimento estérico es terciario; y (E) de 0,2 a 1 parte en peso de un absorbente de UV que es uno o más tipos seleccionado del grupo que consiste en compuestos basados en benzotriazol y compuesto basado en oxalato de anilida. La proporción de mezcla del antioxidante basado en fenol impedido (B) respecto al estabilizador de amina impedida (D), (B/D), está en el intervalo de 0,03 a 0,5. La proporción de mezcla del estabilizador de amina impedida (D) respecto al absorbente de UV (E), (D/E), está en el intervalo de 0,5 a 2,0. La cantidad total del estabilizador de amina impedida (D) y del absorbente de UV (E), (D + E), está en el intervalo de 0,5 a 1,5 partes en peso.

65

En una forma de realización el estabilizador de amina impedida (D) es uno o más tipos seleccionados de tetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)1,2,3,4-butano; un producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespiro[5,5] undecano)-dietanol; y un producto de polimerización de succinato de dimetilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol.

En una forma de realización la composición comprende además al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en (F) un éster de ácido graso (f-1) y polialquilenglicol (f-2).

En una forma de realización el absorbente de UV (E) es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletíl) fenol y diamida N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-fenil)oxálica.

La presente invención también se refiere a una composición de resina de poliacetal coloreada que comprende una composición de resina de poliacetal como se ha definido anteriormente y un colorante, la composición coloreada se prepara mezclando la composición de resina de poliacetal con el colorante.

La presente invención también se refiere a un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina de poliacetal como se ha definido anteriormente o formado a partir de la composición de resina de poliacetal coloreada como se ha definido anteriormente.

En la presente invención, puesto que la resina de poliacetal y los componentes de la mezcla que se van a usar se combinan selectivamente y la cantidad y proporción de mezcla de los mismos están estrictamente controladas, es posible suprimir la generación de formaldehído de los artículos moldeados a niveles muy bajos, para proporcionar excelente resistencia al desgaste por la intemperie (luz) y, además, suprimir la exudación y similares.

Descripción detallada de la invención

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de resina de poliacetal de la presente invención está constituida por contener el copolímero de poliacetal (A) que tiene propiedades terminales especificadas, el antioxidante basado en fenol impedido (B), el compuesto de guanamina o compuesto de hidracida (C), el estabilizador de amina impedida (D) en el que el nitrógeno es un derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico terciario, y el absorbente de UV (E) seleccionado de compuestos basados en benzotriazol y compuestos basados en oxalato de anilida.

Tales constituyentes y cantidades de mezcla de la presente invención se pudieron alcanzar por primera vez basándose en los siguientes descubrimientos por los presentes inventores como el resultado de estudios. Es decir, en el caso de la resina de poliacetal, cuando se usan en combinación un antioxidante basado en fenol impedido y un estabilizador de amina impedida general, la propiedad aditiva de los efectos se daña, lo que produce mejora insuficiente en la estabilidad térmica o resistencia al desgaste por la intemperie. En contraste, el estabilizador de amina impedido en el que el nitrógeno es un derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico terciario muestra efectos selectivos, y la adición combinada del estabilizador de amina impedido especificado y un antioxidante basado en fenol impedido en cantidades de mezcla limitadas y a una proporción de mezcla limitada puede suprimir el efecto opuesto para proporcionar excelente resistencia al desgaste por la intemperie y estabilidad térmica. Además, usando el copolímero de poliacetal que tiene propiedades terminales especificadas como una resina sustrato y, además, mezclándola con un compuesto de guanamina o un compuesto de hidracida, es posible suprimir la generación de formaldehído de los artículos moldeados a niveles muy bajos. Por otra parte, respecto a la exudación de los componentes, el uso del copolímero de poliacetal que tiene propiedades terminales especificadas con frecuencia afecta de forma desventajosa a la exudación de componentes. Además, los componentes de exudación o las cantidades de exudación varían mediante la acción de los componentes. Por tanto, la cantidad de la mezcla de los componentes y la proporción de mezcla del componente especificado se debe controlar estrictamente, lo que da una sustancia de moldeo que tiene excelente resistencia al desgaste por la intemperie, suprimiendo significativamente la formación de formaldehído, y que no produce tal problema como aspecto defectuoso debido a la exudación.

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle.

(A) Copolímero de poliacetal

En la presente invención, el copolímero de poliacetal (A) que tiene propiedades terminales especificadas se usa como una resina sustrato. El copolímero de poliacetal es una resina que tiene un grupo oximetileno, (-OCH₂-) como una unidad constitucional principal y que tiene otras unidades comonoméricas a excepción de la unidad oximetileno. Generalmente se fabrica por copolimerización de formaldehído u oligómero cíclico de formaldehído como monómero principal con un compuesto seleccionado de éter cíclico y formal cíclico como comonomero y, habitualmente, una parte inestable en el extremo se elimina por hidrólisis para estabilizarlo para descomposición por calor. En particular, para el monómero principal generalmente se usa trioxano, el trimero cíclico de formaldehído. El trioxano se obtiene generalmente mediante la reacción de una solución acuosa de formaldehído en presencia de un catalizador ácido, y

el obtenido se purifica después por tal método como destilación que se va a usar. Preferiblemente, el trioxano para uso en polimerización contiene tales impurezas como agua, metanol y ácido fórmico las menos posibles, como se menciona posteriormente. Los ejemplos de éteres cíclicos y formales cíclicos que son un comonomero incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, oxetano, tetrahidrofurano, trioxepano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, formal de propilenglicol, formal de dietilenglicol, formal de trietilenglicol, formal de 1,4-butanodiol y formal de 1,6-hexanodiol. Además, también es posible usar un compuesto que puede formar una estructura ramificada o una estructura entrecruzada como comonomero (o un termonómero). Los ejemplos de tales compuestos incluyen alquil o aril glicidil éteres tales como metil glicidil éter, etil glicidil éter, butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter o fenil glicidil éter; y éteres diglicidílicos de alquilenglicol o polialquilenglicol tales como etilenglicol diglicidil éter, trietilenglicol diglicidil éter o butanodiol diglicidil éter. Estos comonomeros se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.

Tal copolímero de poliactal como se describe anteriormente generalmente se puede obtener por polimerización catiónica usando un catalizador de polimerización catiónico al tiempo que se añade una cantidad apropiada de un agente que controla el peso molecular. El agente que controla el peso molecular, catalizador de polimerización catiónico, método de polimerización, aparato de polimerización, tratamiento de desactivación del catalizador después de la polimerización, y el método para el tratamiento de estabilidad terminal del copolímero de poliactal crudo obtenido por la polimerización se conocen públicamente por varios documentos, cualquiera de los cuales es básicamente utilizable.

El peso molecular del copolímero de poliactal para uso en la presente invención no está particularmente limitado, pero copolímeros de poliactal que tiene un peso molecular medio en peso que varía desde aproximadamente 10.000 a 400.000 son preferibles. Además, los que tienen un índice de fluidez que es el indicador de la fluidez de una resina (medido a 190°C con una carga de 2,16 kg según ASTM-D1238) que varía desde 0,1 a 100 g/10 min son preferibles, y desde 0,5 a 80 g/10 min son más preferibles.

Se requiere que el copolímero de poliactal (A) para uso en la presente invención tenga propiedades terminales especificadas como se ha descrito anteriormente, y más específicamente, es indispensable que tenga 1,0 mmol/kg o cantidad menor de un grupo terminal hemiformal, 2,0 mmol/kg o cantidad menor de un grupo terminal formilo, y 0,5% en peso o cantidad menor de un grupo terminal inestable.

Aquí, el grupo terminal hemiformal es un grupo representado como $-OCH_2OH$, que también se denomina un grupo hidroximetoxi o un grupo terminal hemiacetal. Además, el grupo terminal formilo se representa como $-CHO$. La cantidad de tal grupo terminal hemiformal y grupo terminal formilo se puede obtener por medida de 1H -RMN. Respecto al método de medida específico del mismo, se puede hacer referencia al método descrito en el documento JP-A 2001-11143. La cantidad de grupos terminales inestables muestra la cantidad de partes que existen en la parte terminal del copolímero de poliactal y que son inestables contra el calor y bases para descomponerse fácilmente. La cantidad de tales grupos terminales inestables es un valor obtenido como sigue: 1 g del copolímero de poliactal y 100 ml de una solución de metanol acuoso al 50% (% en volumen) que contiene el 0,5% (% en volumen) de hidróxido de amonio se pusieron en un recipiente hermético a la presión que se va a tratar con calor a 180°C durante 45 minutos, que después se enfrió y abrió, y se midió la cantidad de formaldehído que se ha descompuesto y disuelto en la solución obtenida, y después la cantidad se mostró en % en peso relativo al copolímero de poliactal.

Cuando el copolímero de poliactal (A) que se va a usar es uno que no tiene las propiedades terminales anteriormente descritas y tiene una cantidad por encima del límite superior, no se puede obtener una composición de resina de poliactal para la cual la generación de formaldehído se reduce suficientemente y se hace difícil mantener la cantidad de formaldehído generado por la repetición del historial térmico a niveles bajos. Desde este punto de vista, el copolímero de poliactal (A) para uso en la presente invención tiene la cantidad del grupo terminal hemiformal preferiblemente de 0,8 mmol/kg o menor, más preferiblemente de 0,6 mmol/kg o menor. Para la cantidad del grupo terminal formilo, el copolímero de poliactal que tiene 1,5 mmol/kg o menor es preferible, y el que tiene 1,0 mmol/kg es más preferible. Para la cantidad del grupo terminal inestable, el copolímero de poliactal que tiene el 0,4% en peso o menor es preferible, y el que tiene el 0,3% en peso o menor es más preferible. El límite inferior del grupo terminal hemiformal, el grupo terminal formilo, y el grupo terminal inestables no está particularmente limitado.

Como se ha descrito anteriormente, el polímero de poliactal (A) que tiene propiedades terminales especificadas se puede producir reduciendo las impurezas contenidas en el monómero y comonomero, y seleccionando el proceso de producción y optimizando las condiciones de producción del mismo.

De aquí en adelante, se menciona un ejemplo específico de un método para producir el polímero de poliactal (A) que tiene propiedades terminales especificadas que satisface el requisito de la presente invención. Pero el método de producción no está limitado a este.

Primero, es importante reducir las impurezas activas que forman un terminal inestable en el sistema de polimerización, específicamente, tales impurezas como agua, alcohol (por ejemplo, metanol) y ácido (por ejemplo, ácido fórmico) contenidas en el monómero y el comonomero. La cantidad total de estas impurezas activas es preferiblemente 1×10^{-2} % molar o menor relativa al monómero total en un sistema de reacción, más preferiblemente

5 5×10^{-3} % molar o menor. Un contenido demasiado grande de las mismas, naturalmente, no es preferible para obtener un polímero de poliactal que tiene una cantidad pequeña de la parte terminal inestable. Mientras tanto, se puede incorporar una cantidad arbitraria de un agente de transferencia de cadena que no forma un terminal inestable, por ejemplo, un acetal lineal de bajo peso molecular que tiene grupos alcoxi en ambos extremos tal como metilal, para controlar el peso molecular del polímero de poliactal.

10 A continuación, la cantidad de catalizador para uso en el momento de la reacción de polimerización es un requisito importante. Cuando se usa un catalizador constituido de trifluoruro de boro o un compuesto de coordinación del mismo, la cantidad está preferiblemente en el intervalo del 5×10^{-3} al 1×10^{-2} % molar relativo al monómero total, en particular preferiblemente del 1×10^{-3} al 7×10^{-3} % molar. La cantidad del catalizador en tal intervalo limitado es eficaz en prevenir la generación de la parte terminal inestable. Una cantidad demasiado grande del catalizador hace el control correcto de la temperatura de polimerización difícil y la reacción de descomposición en la polimerización dominante, y hace difícil obtener un polímero de poliactal que tiene una pequeña cantidad de la parte terminal inestable, que satisfaga el requisito de la presente invención. Por otra parte, una cantidad demasiado pequeña del catalizador produce una disminución de la velocidad de la reacción de polimerización o del rendimiento de polimerización, que no es preferible.

20 La cantidad y tipo del comonómero notablemente influye en la estabilidad térmica del polímero de poliactal. Para el polímero de poliactal (A) de la presente invención, preferiblemente es uno obtenido por copolimerización de (a-1) trioxano y (a-2) uno o más compuesto seleccionados de éteres cíclicos y formales cíclicos en una proporción (proporción en peso) del primero (a-1)/el último (a-2) = 99,9/0,1 a 80,0/20,0, y más preferible es uno obtenido por copolimerización de esos en una proporción (proporción en peso) del primero/el último = 99,5/0,5 a 90,0/10,0. Para el compuesto (a-2) seleccionado de éteres cíclicos y formales cíclicos, óxido de etileno, 1,3-dioxolan, formal de 1,4-butanodiol y formal de dietilenglicol son particularmente preferibles.

25 Para el método de polimerización, cualquiera de los métodos públicamente conocidos es utilizable, pero un método de polimerización en masa continuo, en el que usando un monómero líquido, se obtiene un polímero de tipo bloque sólido en polvo con el progreso de la polimerización, es preferible industrialmente, en donde la temperatura de polimerización se mantiene deseablemente de 60 a 105°C, particularmente de 65 a 100°C.

30 Cuando se usa un catalizador compuesto de trifluoruro de boro o un compuesto de coordinación del mismo, para el método de desactivación después de la polimerización hay tal método posible que el polímero después de la polimerización se añade a una solución acuosa que contiene un compuesto básico, y similar. Pero, para obtener el polímero de poliactal que satisfaga el requisito de la presente invención, preferiblemente el polímero obtenido por la reacción de polimerización se pulveriza, subdivide y pone en contacto con un desactivador para el fin la rápida desactivación del catalizador. Por ejemplo, el polímero sometido a la desactivación del catalizador se pulveriza, deseablemente se subdivide de modo que el 80% en peso o más, preferiblemente el 90% en peso del mismo tenga un diámetro de partícula de 1,5 mm o menor, y el 15% en peso o más, preferiblemente el 20% en peso o más del mismo tenga un diámetro de partícula de 0,3 mm o menor. Para el compuesto básico para desactivar el catalizador de polimerización, se puede usar amoniaco, o aminas, tal como trietilamina, tributilamina, trietanolamina o tributanolamina; u óxidos, hidróxidos y sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos; u otros desactivadores de catalizadores públicamente conocidos. Estos compuestos básicos preferiblemente se añaden como una solución acuosa en el intervalo del 0,001 al 0,5% en peso, en particular del 0,02 al 0,3% en peso. La temperatura de la solución acuosa está preferiblemente en el intervalo de 10 a 80°C, en particular preferiblemente de 15 a 60°C. Después de terminar la polimerización, preferiblemente, el polímero se echa rápidamente en estas soluciones acuosas para desactivar el catalizador.

50 Antes de la polimerización, añadiendo del 0,01 al 0,1% en peso de un antioxidante basado en fenol impedido relativo al monómero total en el monómero y realizando la polimerización en presencia del antioxidante, la despolimerización durante la polimerización se puede inhibir ya que el antioxidante existe uniformemente en el sistema de reacción de polimerización, y la descomposición por oxidación en el proceso de tratamiento posterior tal como secado y similares, o en el proceso de estabilización después de la polimerización también se puede suprimir.

55 La reducción de impurezas contenidas en el monómero y comonómero, la selección del proceso de producción, la optimización de la condición de producción del mismo y similares como se han descrito anteriormente permiten que se produzca un polímero de poliactal que tiene una pequeña cantidad de grupo terminal inestable y, si se requiere, la reducción adicional de la cantidad de grupo terminal inestable es posible yendo a través de un proceso de estabilización. Para el proceso de estabilización, se han mencionado descomposición y eliminación solo de la parte inestable por calentamiento del polímero de poliactal a una temperatura mayor que el punto de fusión del mismo y tratándolo en un estado fundido, y descomposición y eliminación solo de la parte inestable por tratamiento con calor a una temperatura de 80°C o mayor mientras se mantiene un sistema heterogéneo en un medio líquido insoluble.

(B) Antioxidante basado en fenol impedido

65 El antioxidante basado en fenol impedido (B) para uso en la presente invención incluye compuestos fenólicos impedidos monocíclicos, compuestos fenólicos impedidos policíclicos unidos a través de un grupo hidrocarburo o un

grupo que contiene un átomo de azufre, compuestos fenólicos impedidos que tienen un grupo éster o un grupo amida, y similares. Los ejemplos específicos de estos incluyen 2,6-di-t-butil-p-cresol, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-metilen-bis(2,6-di-t-butilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, 4,4'-butiliden-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), propionato de n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenilo), propionato de n-octadecil-2-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenilo), 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato], etilen-bis(oxietilen)-bis[3-(3-(5-t-butil-4-hidroxi-metil)propionato), pentaeritritoltetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], 3,9-bis[2-(3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo)-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaesp[5,5]undecano, acrilato de 2-t-butil-6-(3'-t-butil-5'-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenilo, acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilo, fosfonato de di-n-octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo, N,N'-hexameten-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxidihidrocinaamida, N,N'-etilen-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-tetrameten-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-hexameten-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionamida], N,N'-etilen-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-hexameten-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionamida], N,N'-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionil]hidracina, N,N-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionil]-hidracina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilo), e isocianurato de 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo).

Estos antioxidantes basados en fenol impedido (B) se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos. La cantidad aditiva del antioxidante basado en fenol impedido (B) está en el intervalo de 0,03 a 0,30 partes en peso relativo a 100 partes en peso de copolímero de poliactal (A). Una cantidad menor que esta produce efectos insuficientes, y una cantidad mayor que esta degrada la resistencia al desgaste por la intemperie (luz) debido al efecto opuesto sobre un estabilizador de amina impedida.

(C) (c-1) Compuesto de guanamina y (c-2) compuesto hidracida

Para el compuesto de guanamina (c-1) para su uso en la presente invención, son aplicables melamina, compuestos alifáticos basados en guanamina, compuestos alicíclicos basados en guanamina, compuestos aromáticos basados en guanamina, y compuestos que contienen heteroátomos basados en guanamina.

Los ejemplos de compuestos alifáticos basados en guanamina incluyen monoguanaminas tales como valeroguanamina, caproguanamina, heptanoguanamina, capriloguanamina o estearoguanamina; y alquilenbisguanaminas tales como succinoguanamina, glutaroguanamina, adipoguanamina, pimeloguanamina, suberoguanamina, azeloguanamina o sebacoguanamina.

Los ejemplos de compuestos alicíclicos basados en guanamina incluyen monoguanaminas tales como ciclohexano carboguanamina, norborneno carboguanamina, ciclohexeno carboguanamina, norbornano carboguanamina; y derivados en los que de uno a tres grupos funcionales tales como un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo acetoamino, un grupo nitrilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo carbamoilo, un grupo alcoxi, un grupo fenilo, un grupo cumilo y un grupo hidroxifenilo están sustituidos sobre el residuo cicloalcano de los mismos.

Los ejemplos de compuestos aromáticos basados en guanamina incluyen benzoguanamina y derivados en los que de 1 a 5 grupos funcionales tales como un grupo alquilo, un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo acetoamino, un grupo nitrilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo carbamoilo, un grupo alcoxi, un grupo fenilo, un grupo cumilo y un grupo hidroxifenilo están sustituidos sobre el residuo fenilo de los mismos (por ejemplo, toluguanamina, xiloguanamina, fenilbenzoguanamina, hidroxibenzoguanamina, 4-(4'-hidroxifenil)benzoguanamina, nitrilbenzoguanamina, 3,5-dimetil-4-hidroxibenzoguanamina, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoguanamina); monoguanaminas tales como naftoguanamina y derivados en los que tal grupo funcional como se ha descrito anteriormente está sustituido sobre el residuo naftilo de los mismos; poliguanaminas tales como ftaloguanamina, isoftaloguanamina, tereftaloguanamina, naftalendiguanamina o bifenilendiguanamina; aralquil- o aralquilen-guanaminas tales como fenilacetoguanamina, β-fenilpropioguanamina o xililen-bisguanamina.

Los ejemplos de compuestos que contienen heteroátomos basados en guanamina incluyen guanaminas que contienen un grupo acetal tales como 2,4-diamino-6-(3,3-dimetoxipropil)-s-triacina; guanaminas que contienen un anillo de dioxano tales como [2-(4'-6'-diamino-s-triacin-2'-il)etil]-1,3-dioxano, [2-(4'-6'-diamino-s-triacin-2'-il)etil]-4-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxano; guanaminas que contienen un anillo tetraoxoespiro tales como CTU-guanamina o CMTU-guanamina; guanaminas que contienen un anillo isocianúrico tales como isocianurato de 1,3,5-tris[2-(4',6'-diamino-s-triacin-2'-il)etil] o isocianurato de 1,3,5-tris[2-(4',6'-diamino-s-triacin-2'-il)-propilo]; guanaminas que contienen un anillo imidazoilo tales como los compuestos de guanamina descritos en los documentos JP-A 6-179671 y JP-A 7-10871; guanaminas que contienen un anillo de imidazol tales como los compuestos de guanamina descritos en los documentos JP-A 47-41120, JP-A 3-284675 y JP-A 7-33766; y compuestos de guanamina descritos en el documento JP-A 2000-154181.

Además, se incluyen compuestos formados sustituyendo el átomo de hidrógeno del grupo amino en los compuestos de guanamina descritos anteriormente por un grupo alcoximetilo, por ejemplo, de mono- a tetra-metoximetil benzoguanaminas y de mono- a octa-metoximetil CTU-guanaminas.

Entre estos compuestos de guanamina, los particularmente preferibles son melamina, benzoguanamina y CTU-guanamina.

- 5 Para el compuesto de hidracida (c-2) para su uso en la presente invención, son aplicables hidracidas de ácidos carboxílicos alifáticos o alicíclicos, hidracidas de ácidos carboxílicos aromáticos y similares.

Los ejemplos de hidracidas de ácidos carboxílicos alifáticos o alicíclicos incluyen hidracidas de ácidos grasos saturados o insaturados tales como hidracida del ácido laurico, hidracida del ácido palmítico, hidracida del ácido esteárico, dihidracida del ácido adípico, hidracida del ácido sebácico, dihidracida del diácido dodecano, dihidracida del diácido eicosano o hidracida del ácido sórbico; hidracida del ácido oxigraso, tal como hidracida del ácido α -oxibutírico o hidracida del ácido glicérico; 7,11-octadecadien-1,18-dicarbohidracida, 1,3-bis(hidracinocarboetil)-5-isopropilhidantoína, e isocianulato de tris(hidracinocarboetilo).

- 15 Los ejemplos de hidracidas de ácidos carboxílicos aromáticos incluyen hidracida del ácido 1-naftoico, hidracida del ácido 2-naftoico, dihidracida del ácido ftálico, dihidracida del ácido isoftálico, hidracida del ácido tereftálico y dihidracida del ácido 2,6-naftoico.

Un compuesto seleccionado de tal compuesto basado en guanamina (c-1) y compuesto de hidracida (c-2) como se ha descrito anteriormente se añade en el intervalo de 0,05 a 0,8 partes en peso, preferiblemente de 0,07 a 0,5 partes en peso relativo a 100 partes en peso del copolímero de poliacetil (A), en la presente invención. Cuando la cantidad de mezcla del compuesto (C) es demasiado pequeña, es imposible obtener una composición de resina de poliacetil que genere cantidad de formaldehído suficientemente reducida, y también es difícil mantener la cantidad de formaldehído generada repitiendo el historial térmico a niveles bajos. En contraste, cuando la cantidad de mezcla del compuesto (C) es demasiado grande, se producen tales problemas como la disminución de las propiedades mecánicas y aspecto defectuoso debido a la exudación.

(D) Estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico es terciario.

Los ejemplos de estabilizadores de amina impedida para su uso en la presente invención, en los que el nitrógeno en un derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico es terciario, incluyen éster bis- o tris-piperidílico de ácido di- o tri-carboxílico alifático tal como adipato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) o sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (éster bispiperidílico de ácido dicarboxílico alifático de C₂₋₂₀ y similar), N,N',N'',N'''tetrakis-(4,6-bis-(butil-(N-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)amino)-triacin-2-il)-4,7-diazadecan-1,10-diamina, el producto de polimerización de succinato de dimetilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol, éster bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinílico) del diácido decano, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-metil]butilo, sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, tetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano, un producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinol y alcohol tridecílico; un producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinol y $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespiro[5, 5]undecano)-dietanol; un producto de reacción de 4-butilamino-2,2,6,6,-tetrametilpiperidina tratada con peroxidación, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triacina, ciclohexano, y N,N'-etano-1,2-diil-bis(1,3-propandiamina); y 1-[2-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}etil]-4-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Para los particularmente preferibles, se mencionan tetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano; un producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinol y $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespiro[5, 5]undecano)-dietanol; y un producto de polimerización de succinato de dimetilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol.

En la presente invención, el estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico es terciario (D) se añade en el intervalo de 0,2 a 1 parte en peso, preferiblemente de 0,4 a 0,8 partes en peso relativo a 100 partes en peso del copolímero de poliacetil (A).

Cuando la cantidad de composición del estabilizador de amina impedida (D) es demasiado pequeña, no se puede obtener una composición de resina de poliacetil excelente en resistencia al desgaste por la intemperie y, en contraste, cuando la cantidad de composición es demasiado grande, se producen tales problemas como la disminución de las propiedades mecánicas y el aspecto defectuoso debido a la exudación.

(E) Absorbente de UV

Los absorbentes de UV se seleccionan de compuestos basados en benzotriazol y compuestos basados en oxalato de anilida. Estos estabilizadores de desgaste por la intemperie (luz) se pueden usar bien solos o en combinación de dos o más tipos.

Los ejemplos de compuestos basados en benzotriazol incluyen benzotriazoles que tienen un grupo arilo sustituido por un grupo hidroxilo y un grupo alquilo (alquilo de C₁₋₆) tal como 2-(2H-benzotriazol-2-il)-P-cresol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-6-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol, 2-[5-cloro(2H)-benzotriazol-2-il]-4-metil-6-(tert-butíl)fenol, 2,4-di-tert-butíl-6-(5-clorobenzotriazol-2-il)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-tert-pentílfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutíl)fenol, o 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-isoamilfenil)benzotriazol; benzotriazoles que tienen un grupo arilo sustituido por un grupo hidroxilo y un grupo aralquilo (o arilo) tal como 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)fenil]benzotriazol; y benzotriazoles que tienen un grupo arilo sustituido por un grupo hidroxilo y un grupo alcoxi (alcoxi de C₁₋₁₂) tal como 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol.

10 Los compuestos de benzotriazol se pueden usar bien solos o en combinación de dos o más tipos.

Entre estos compuestos basados en benzotriazol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-6-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-tert-pentílfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutíl)fenol, y similares son preferibles.

15 Los ejemplos de compuestos basados en oxalato de anilida incluyen diamida del ácido N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-5-t-butíl)fenil)oxálico, diamida del ácido N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-fenil)oxálico y diamidas oxálicas que tienen un grupo arilo que puede estar sustituido, o similar en un átomo de nitrógeno. Estos compuestos de oxalato de anilida se pueden usar bien solos o en combinación de dos o más tipos.

20 En la presente invención, el absorbente de UV (E) como se ha descrito anteriormente se añade en el intervalo de 0,2 a 1,0 parte en peso, preferiblemente de 0,4 a 0,8 partes en peso relativo a 100 partes en peso del copolímero de poliactal (A). Cuando la cantidad de composición del absorbente de UV (E) es demasiado pequeña, no se puede obtener una composición de resina de poliactal excelente en resistencia al desgaste por la intemperie y, en contraste, cuando la cantidad de composición es demasiado grande, se producen tales problemas como la disminución de las propiedades mecánicas y el aspecto defectuoso debido a la exudación.

25 (F) Componentes opcionales (f-1) éster de ácido graso y (f-2) polialquilenglicol

30 El ácido graso que es un constituyente del éster de ácido graso (f-1) es un tipo o dos o más tipos de ácidos grasos saturados o insaturados. Los ejemplos de estos ácidos grasos incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido pivalico, ácido caprílico, ácido laurico, ácido tridecílico, ácido isotridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido heptadecílico, ácido esteárico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido heptacosanoico, ácido montánico, ácido melísico, ácido lacélico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido cetoleico y ácido erúxico. Los ácidos grasos que tienen 12 átomos de carbono o más son preferibles. Para el alcohol que es el constituyente del éster de ácido graso (f-1), pueden ser utilizables cualquiera de alcoholes monovalentes (por ejemplo alcohol esteárico) y alcoholes polivalentes, pero los alcoholes polivalentes son preferibles. Los ejemplos de alcoholes polivalentes incluyen alquilenglicoles de C₂₋₆ tales como etilenglicol, propilenglicol o tetrametilenglicol, dietilenglicol, glicerina y pentaeritrol. También se mencionan, como alcoholes polivalentes preferibles para constituir el éster de ácido graso (f-1), polioxialquilenglicoles de C₂₋₆ tales como polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol, copolímeros tales como copolímero de polioxietileno-polioxipropileno (copolímero al azar o en bloque, y similares), éter glicerilo de polioxietileno y polioxipropileno o éter monobutílico de polioxietileno y polioxipropileno. Los polioxialquilenglicoles más preferibles son polímeros que tienen una unidad oxietileno tal como, por ejemplo, polietilenglicol, copolímero de polioxietileno-polioxipropileno, y derivados de los mismos. Además, el peso molecular medio en número del polioxialquilenglicol descrito anteriormente está en el intervalo de 1×10^3 a 1×10^6 (por ejemplo, de 1×10^3 a 5×10^5), preferiblemente aproximadamente de 2×10^3 a 1×10^5 (por ejemplo, de 2×10^3 a 5×10^4).

50 Los ésteres de ácido graso (f-1) preferibles incluyen ésteres de un ácido graso que tiene 12 átomos de carbono o más y un polialquilenglicol que tiene un grado medio de polimerización que varía desde aproximadamente 20 a 300.

55 Para el polialquilenglicol (f-2), se puede usar al menos uno seleccionado de homopolímeros y copolímeros tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol o poliglicerina, y similares, en donde los polialquilenglicoles que tienen un grado medio de polimerización de aproximadamente 20 a 300 son preferibles.

60 En la presente invención, la mezcla del compuesto anteriormente descrito seleccionado de (F) (f-1) éster de ácido graso y (f-2) polialquilenglicol no es indispensable, pero cuando se mezclan estos compuestos, se producen efectos que fomentan la mejora de la resistencia al desgaste por la intemperie. La cantidad del compuesto (F) cuando se mezcla está en el intervalo de 0,01 a 5,0 partes en peso relativo a 100 partes en peso del copolímero de poliactal (A), preferiblemente de 0,05 a 2,0 partes en peso.

Proporciones

65 Además, en la composición de resina de poliactal de la presente invención, es esencial que la proporción de combinación del antioxidante basado en fenol impedido (B) respecto al estabilizador de amina impedida (D), (B/D),

esté en el intervalo de 0,03 a 0,5, que la proporción de combinación del estabilizador de amina impedida (D) respecto al absorbente de UV (E), (D/E), esté en el intervalo de 0,5 a 2,0, y que la cantidad total del estabilizador de amina impedida (D) y el absorbente de UV (E), (D + E), esté en el intervalo de 0,5 a 1,5 partes en peso.

- 5 La proporción de combinación del antioxidante basado en fenol impedido (B) respecto al estabilizador de amina impedida (D), (B/D), que es menor de 0,03 produce tal problema como un efecto térmicamente estabilizante insuficiente, y la proporción que es mayor de 0,5 produce tal problema como la disminución de la resistencia al desgaste por la intemperie.
- 10 La proporción de combinación del estabilizador de amina impedida (D) respecto al absorbente de UV (E), (D/E), que es menor de 0,5 produce tal problema como la exudación del absorbente de UV, y la proporción que es mayor de 2,0 produce tales problemas como la exudación del estabilizador de amina impedida y la disminución de la resistencia al desgaste por la intemperie.
- 15 La cantidad de combinación total del estabilizador de amina impedida (D) y el absorbente de UV (E), (D + E), que es menor de 0,5 partes en peso produce tal problema como la disminución de la resistencia al desgaste por la intemperie, y la cantidad que es mayor de 1,5 partes en peso produce tal problema como exudación.

20 A la composición de resina de poliacetato de la presente invención, para mejorar la estabilidad térmica, la estabilidad térmica a largo plazo, y similares, se puede añadir además una sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, un óxido de metal o un hidróxido de metal.

25 Para el ácido carboxílico orgánico para formar una sal metálica del ácido carboxílico orgánico, son utilizables varios ácidos carboxílicos alifáticos que tienen aproximadamente de 1 a 34 átomos de carbono, incluyendo ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, y oxiácidos de los mismos. Estos ácidos carboxílicos alifáticos pueden ser uno que tenga un grupo hidroxilo. Además, estos pueden ser copolímeros de un ácido carboxílico insaturado polimerizable (tal como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico o maleato de monoetilo) y una olefina. Los ejemplos específicos de sales metálicas de un ácido carboxílico orgánico

30 incluyen sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos orgánicos tales como citrato de litio, citrato de potasio, citrato de sodio, estearato de litio o 12-hidroxiestearato de litio; sales de metales alcalinotérreos de ácidos carboxílicos orgánicos tales como acetato de magnesio, acetato de calcio, citrato de magnesio, citrato de calcio, estearato de calcio, estearato de magnesio, 12-hidroxiestearato de magnesio o 12-hidroxiestearato de calcio; y resinas ionómeras. Entre estas sales metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos, las sales de metales

35 alcalinotérreos tales como citrato de calcio, estearato de magnesio, estearato de calcio, 12-hidroxiestearato de magnesio o 12-hidroxiestearato de calcio, y resinas ionómeras son preferibles.

40 Respecto a los óxidos de metal e hidróxidos de metal, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zinc, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio y similares son preferibles.

45 A la composición de resina de poliacetato de la presente invención, además, se le pueden mezclar un agente de mejora de la resistencia al choque, un agente de control de brillo, un agente de mejora del deslizamiento, un relleno, un colorante, un agente nucleante, un lubricante de molde, un agente antiestático, un tensioactivo, un agente antibacteriano, un agente antifúngico, una sustancia aromática, un agente espumante, un agente compatibilizante,

50 un agente de mejora de la propiedad física (tal como ácido bórico o derivados del mismo), un perfume y similares, que pueden mejorar varias propiedades según los respectivos aditivos sin dañar el propósito de la presente invención. Además, se pueden usar en combinación antioxidantes, estabilizante de resistencia al calor, agente de mejora de la procesabilidad y similares excepto los descritos anteriormente.

55 El agente de mejora de la resistencia al choque incluye resinas termoplásticas basadas en poliuretano, polímeros núcleo/cubierta acrílicos, elastómeros termoplásticos basados en poliéster, elastómeros basados en estireno, elastómeros basados en olefinas, elastómeros basados en poliamidas, componentes de goma (tal como caucho natural) y similares.

60 El agente de control del brillo incluye polímeros núcleo/cubierta acrílicos, poliuretano termoplástico, elastómero de poliéster termoplástico, elastómeros basados en poliamidas, homo- y copolímeros de (met)acrilato de alquilo (tal como poli metacrilato de metilo), resinas basadas en policarbonato, resinas basadas en estireno (tal como poliestireno, resina AS, o resina AES) y resinas basadas en olefinas (tal como polipropileno o poliolefina cíclica).

65 El agente de mejora del deslizamiento incluye polímeros basados en olefinas (tal como polietileno, polipropileno, copolímero de etileno y α -olefina, y productos modificados de los mismos con anhídrido ácido), ceras (tal como cera de polietileno), aceite de silicona y resinas basadas en silicona, resinas que contienen flúor (tal como politetrafluoroetileno) y ésteres de ácidos grasos.

El relleno incluye rellenos fibrosos inorgánicos u orgánicos tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de boro, fibra de titanato de potasio, fibra metálica o fibra aramida; rellenos de tipo placa tal como copo de vidrio, mica o

grafito; rellenos granulares tales como fibra triturada, bola de vidrio, globo de vidrio, talco, caolín, sílice, tierra de diatomeas, arcilla, wollastonita, alúmina, fluoruro de grafito, carburo de silicio, nitruro de boro o polvo metálico; y similares.

5 El lubricante de molde incluye amidas de ácidos grasos de cadena larga, y similares. Las amidas ácidas de ácido graso de cadena larga (ácido graso de cadena larga monovalente o divalente) y aminas (tal como monoaminas, diaminas y poliaminas) son utilizables. Los ejemplos de monoamidas incluyen amidas ácidas primarias de ácido graso saturado tal como capramida, laurina, miristina, palmitina, estearina, araquidina, behenina o montanina; amidas ácidas primarias de ácido graso insaturado tal como oleina; y amidas
10 ácidas secundarias de ácido graso saturado y/o insaturado y monoamina tal como estearilesteramida y esteariloleina. La bisamida incluye bisamidas de alquilendiamina de C₁₋₆ (particularmente alquilendiaminas de C₁₋₂) y el ácido graso descrito anteriormente, y similares, los ejemplos específicos de las cuales incluyen etilendiamina-dipalmitina, etilendiamina-diesterina (etilen-bis-estearilamida), hexametildiamina-diesterina, etilendiamina-dibehenina, etilendiamina-dimontana, etilendiamina-dioleina, etilendiamina-dierucina, y similares. Además, las bisamidas que tienen una estructura en la que diferentes grupos acilo están
15 unidos a sitios amina de una alquilendiamina, tal como etilendiamina-(estearina) oleina y similares son utilizables. Las amidas de ácido graso preferibles son bisamidas.

Para el colorante, son utilizables varios tipos de tintes y pigmentos. El tinte incluye tintes basados en azo, tintes basados en antraquinona, tintes basados en ftalocianina, tintes basados en naftoquinonas, y similares. Para el pigmento, son utilizables tanto pigmentos inorgánicos como pigmentos orgánicos. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen pigmentos basados en titanio, pigmentos basados en zinc, negro de carbón, pigmentos basados en hierro, pigmentos basados en molibdeno, pigmentos basados en cadmio, pigmentos basados en plomo, pigmentos basados en cobalto y pigmentos basados en aluminio; y los ejemplos de pigmentos orgánicos incluyen pigmentos basados en azo, pigmentos basados en antraquinona, pigmentos basados en ftalocianina, pigmentos basados en quinacridona, pigmentos basados en perileno, pigmentos basados en perinon, pigmentos basados en isoindolina, pigmentos basados en dioxacina y pigmentos basados en treno. Entre estos, el uso de negro de carbón, óxido de titanio, un pigmento basado en ftalocianina o un pigmento basado en perileno, que es un colorante que tiene altos efectos de apantallar la luz, también pueden mejorar la resistencia al desgaste por la intemperie (luz). La cantidad del colorante que se va a combinar no está particularmente limitada, y se usa una cantidad para el fin de coloración general.

El método de producción de la composición de resina de poliacetal de la invención no está particularmente limitado. La composición se puede preparar por varios métodos convencionalmente conocidos como el método de preparación de una composición de resina. Por ejemplo, se pueden adoptar tales métodos como (1) un método en el que todos los componentes que constituyen una composición se mezclan y alimentan a un extrusor para que se fundan y amasen para obtener una composición de tipo pella; (2) un método en el que una parte de los componentes que constituyen una composición se alimentan desde una abertura de alimentación principal y los componentes residuales se alimentan desde una abertura de alimentación secundaria, que después se funden y amasan para obtener una composición de tipo pella, y (3) un método en que pellas que tienen diferentes composiciones se preparan de una vez por extrusión o similar, y las pellas obtenidas se mezclan para ser ajustadas a una composición predeterminada.

En la preparación de la composición usando un extrusor, el uso de un extrusor que tiene uno o más respiraderos de desgasificación es preferible. Además, es preferible suministrar agua o alcoholes de bajo punto de ebullición a un lugar arbitrario desde la abertura de alimentación principal al respiradero de desgasificación en aproximadamente de 0,1 a 10 partes en peso relativo a 100 partes en peso de la resina de poliacetal y desgasificar y eliminar formaldehído y similar generado en el proceso de extrusión junto con el agua o alcoholes de bajo punto de ebullición desde el respiradero de desgasificación. Esto hace posible reducir más la cantidad de formaldehído generado de la composición de resina de poliacetal y artículos moldeados de la misma.

La presente invención también incluye reciclar artículos moldeados compuestos de la composición de resina de poliacetal descrita anteriormente y la composición de resina de poliacetal coloreada según lo anterior. Específicamente, es una composición de resina reciclada formada por la fusión, amasado y extrusión de un artículo moldeado compuesto de estas composiciones de resina o un producto pulverizado del mismo, solo o con una sustancia de resina que tiene la misma o diferente composición o un artículo moldeado de la misma; y es un artículo moldeado reciclado obtenido por la fusión, amasado y moldeo de un artículo moldeado compuesto de estas composiciones de resina o un producto pulverizado del mismo, solo o con una sustancia de resina que tiene la misma o diferente composición o un artículo moldeado de la misma. La composición de resina reciclada y el artículo moldeado reciclado preparado al ser sometido a la repetición del historial térmico de fusión como se ha descrito anteriormente también son unos para los que la generación de formaldehído se mantiene a niveles extremadamente bajos, de la misma manera que la composición de resina de poliacetal que es la base de los mismos.

La presente invención también incluye una composición de resina de poliacetal preparada añadiendo un colorante a la composición de resina de poliacetal descrita anteriormente, y fundiendo y amasando la misma usando un extrusor que tiene un respiradero mientras se realiza la desgasificación desde el respiradero a un grado de reducción de la

5 presión de -400 mmHg o menor (presión absoluta de 360 mmHg o menor). El grado de reducción de la presión es preferiblemente -500 mmHg o menor (presión absoluta de 260 mmHg o menor, más preferiblemente -600 mmHg o menor (presión absoluta de 160 mmHg o menor). Una composición de resina coloreada preparada sometiendo a tal repetición de historial térmico de fusión es también uno para el que la generación de formaldehído se mantiene a niveles extremadamente bajos, de la misma manera que la composición de resina de poliacetal que es la base de la misma.

10 Los artículos moldeados formados con la composición de resina de poliacetal de la presente invención, y los artículos moldeados formados con la composición de resina de poliacetal preparada añadiendo un colorante a la composición de resina de poliacetal anteriormente mencionada generan una cantidad extremadamente pequeña de formaldehído. Específicamente, como la cantidad de generación de formaldehído según el método de medida descrito en la sección de Ejemplos, 2,0 µg/g o menor es posible por unidad de peso del artículo moldeado, preferiblemente 1,0 µg/g o menor es posible, más preferiblemente 0,6 µg/g o menor es posible. Estos son niveles extremadamente bajos comparados con la cantidad de generación de formaldehído, que está en el intervalo de 5 a 15 20 µg/g por unidad de peso, de los artículos moldeados compuestos de una resina de poliacetal generalmente ofrecida comercialmente. Además, los artículos moldeados compuestos de una composición de resina reciclada preparada recogiendo estos artículos moldeados o el producto pulverizado de los mismos y fundiendo y amasando el mismo, o artículos moldeados formados fundiendo, amasando y moldeando directamente los artículos moldeados 20 recogidos o el producto pulverizado de los mismos son unos con una generación extremadamente pequeña de formaldehído de la misma manera que se ha descrito anteriormente. La cantidad de generación de formaldehído está cerca de los niveles descritos anteriormente.

25 La composición de resina de poliacetal de la presente invención está compuesta de una combinación selectiva de un copolímero de poliacetal especificado y componente de combinación, y puede suprimir significativamente la generación de formaldehído por oxidación o descomposición térmica del copolímero de poliacetal en un moldeo y procesamiento y similar, para permitir que el medio de trabajo mejore. Además, la adherencia de los productos descompuestos o aditivos al molde (depósito de molde), y la exudación de los productos descompuestos se pueden suprimir significativamente y por tanto varios problemas en el moldeo y procesamiento se puede mejorar. Consecuentemente, la composición de resina de la presente invención es útil para el moldeo de varios artículos 30 moldeados mediante métodos de moldeo habituales tales como, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por compresión, moldeo por soplado, moldeo por vacío, moldeo con espuma, moldeo por rotación y moldeo por inyección de gas.

35 Además, la composición de resina de poliacetal de la presente invención es excelente también en resistencia al desgaste por la intemperie (luz) debido a la combinación selectiva de un copolímero de poliacetal especificado y componentes de combinación, y se puede emplear para aplicaciones que requieren resistencia al desgaste por la intemperie (luz).

40 La composición de resina de la presente invención no tiene limitación en el campo de utilización de la misma para artículos moldeados, y se puede usar favorablemente para aplicaciones que requieren fuertemente la reducción de la generación de formaldehído, tal como, por ejemplo, partes de automoción, partes eléctricas/electrónicas, partes de máquinas de precisión, materiales de construcción, partes de cañerías, artículos para el uso diario, artículos de vestir y partes para dispositivos médicos.

45 **Ejemplos**

De aquí en adelante, la presente invención se describirá más específicamente basada en ejemplos, pero no está limitada por estos ejemplos.

50 En los ejemplos y ejemplos comparativos, la cantidad de generación de formaldehído de un artículo moldeado, y la resistencia al desgaste por la intemperie (luz) se evaluaron como sigue.

[Cantidad de generación de formaldehído de un artículo moldeado]

55 Usando composiciones de resina de poliacetal preparadas en los ejemplos y ejemplos comparativos, se moldeó una pieza de prueba tabular (100 mm × 40 mm × 2 mm) mediante moldeo por inyección (temperatura de moldeo: 190°C). Dos de las piezas de prueba tabulares (el peso total de aproximadamente 22 g se pesó de forma precisa) se colgaron de la tapa de una botella (volumen: 1 L) hecha de polietileno que contenía 50 ml de agua destilada, que se selló y se dejó en una cámara de temperatura constante a una temperatura de 60°C durante tres horas, y después 60 se dejó en reposo a temperatura ambiente durante una hora. La cantidad de formaldehído, que se había generado de las piezas de prueba tabulares y había sido absorbida por el agua destilada en la botella hecha de polietileno, se midió cuantitativamente según JIS K0102, 29 (sección de formaldehído), y se calculó la cantidad de generación de formaldehído por la unidad de peso de la pieza de prueba (µg/g).

65 [Resistencia al desgaste por la intemperie (luz)]

Un artículo moldeado tabular (70 mm × 40 mm × 3 mm) se irradió con medidor de desvanecimiento de UV [automedidor de desvanecimiento de UV FAL-AU-H·B·EM, fabricado por SUGA TEST INSTRUMENTS] en una condición de desvanecimiento de 83°C durante 400 horas, que después se sacó y se evaluó para la existencia o inexistencia de grietas en la superficie de la pieza de prueba, cambio en tonalidad (ΔE) entre antes y después de la irradiación, y la retención (%) de brillo.

- Existencia o inexistencia de grietas

La superficie de la pieza de prueba se observó visualmente para determinar la existencia o inexistencia de grietas.

- Cambio en tonalidad (ΔE)

La tonalidad (L^* , a^* , b^*) de un artículo moldeado se midió con un sensor de color tipo Z-300A fabricado por NIPPON DENSHOKU, y el cambio en la tonalidad se calculó usando la siguiente fórmula:

$$\Delta E = \{(L^*_1 - L^*_0)^2 + (a^*_1 - a^*_0)^2 + (b^*_1 - b^*_0)^2\}^{1/2}$$

donde L^*_0 , a^*_0 y b^*_0 representan la tonalidad (L^* , a^* , b^*) inicial, y L^*_1 , a^*_1 y b^*_1 representan la tonalidad (L^* , a^* , b^*) después de la irradiación. Un valor más pequeño muestra un cambio menor en la tonalidad.

- Retención de brillo

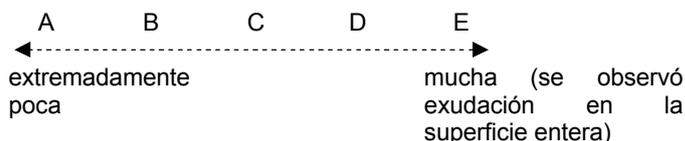
El brillo (ángulo de medida: 60 grados) del artículo moldeado se midió con un brillómetro portátil HG-246 fabricado por SUGA TEST INSTRUMENTS para calcular la retención (%) usando la siguiente fórmula:

Retención (%) de brillo = (brillo inicial)/(brillo después de la irradiación) × 100.

Un valor mayor muestra una disminución menor del brillo.

[Propiedades de exudación]

El artículo moldeado tabular (70 mm × 40 mm × 3 mm) se trató en la condición de 65°C y 95% de HR durante 48 horas, la superficie del cual se observó entonces visualmente para evaluar la exudación en base a los siguientes grados.



Ejemplos 1 a 13

A 100 partes en peso de un copolímero de poliacetal que tiene un indicador de calidad de polímero especificado, un antioxidante basado en fenol impedido, un compuesto de guanamina, un estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina era terciario, un absorbente de UV, un éster de ácido graso consistente en un ácido graso y polialquilenglicol, polialquilenglicol y otros compuestos se premezclaron en una proporción como se muestra en la tabla 1, que entonces se echó en la abertura de alimentación principal de un extrusor de doble husillo de 30 mm de diámetro que tenía un respiradero y se fundió y mezcló (condición de extrusión: L/D = 35, temperatura de extrusión = 200°C, número de rotación del husillo = 120 rpm, vacío de ventilación = -700 mmHg, velocidad de descarga = 18 kg/h) para preparar una composición con forma de pella. Además, para evaluar la resistencia al desgaste por la intemperie (luz) y las propiedades de exudación, se preparó una composición en forma de pella mezclando 0,3 partes en peso de pigmento (óxido de hierro rojo) a 100 partes en peso de la composición en forma de pella descrita anteriormente y se echó de nuevo el producto mezclado en la abertura de alimentación principal del extrusor de doble husillo de 30 mm de diámetro que tiene un respiradero y se fundió y mezcló (condición de extrusión: L/D = 35, temperatura de extrusión = 200°C, número de rotación del husillo = 120 rpm, vacío de ventilación = -700 mmHg, velocidad de descarga = 18 kg/h).

Usando estas, se moldearon piezas de prueba tabulares predeterminadas con una máquina de moldeo por inyección que tenía una temperatura de tambor ajustada a 190°C para realizar la evaluación de la generación de formaldehído de artículo moldeado, y similares. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplos comparativos 1 a 12

Por comparación, un producto que se preparó usando un estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina no era terciario y un copolímero de poliacetal que tenía un indicador de calidad de polímero diferente; y productos que no satisfacían el requisito de la presente invención para la proporción de combinación de antioxidante basado en fenol impedido (B) respecto al estabilizador de amina impedida (D), (B/D), o el requisito para la proporción de combinación del estabilizador de amina impedida (D) respecto al absorbente de UV (E), (D)/(E), o el requisito para la cantidad de combinación total del estabilizador de amina impedida (D) y el absorbente de UV (E), (D+E), se evaluaron de la misma manera que en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Los copolímeros de poliacetal, antioxidantes basados en fenol impedido, estabilizadores de amina impedida, absorbente de UV, ésteres de ácido graso, polialquilenglicoles y otros compuestos usados en los ejemplos y ejemplos comparativos son como sigue.

A. Copolímero de poliacetal

(a-1): copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal en el que la cantidad de un grupo terminal hemiformal que contienen el 0,03% en peso de propionato de etilen-bis(oxietilen)bis[3-(3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolilo) = 0,38 mmol/kg, la cantidad de un grupo terminal formilo = 0,03 mmol/kg, la cantidad de un grupo terminal inestable = 0,15% en peso, el índice de fluidez = 9 g/10 min]

Usando una máquina de polimerización continua de tipo paleta de husillo doble, trioxano, al que se añadió el 2,5% (en el monómero completo) de 1,3-dioxalan al que se había incorporado el 0,03% en peso de propionato de etilen-bis(oxietilen)bis[3-(3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolilo) de relativo al monómero total (trioxano + 1,3-dioxalan), se alimentó continuamente, y la polimerización se realizó usando trifluoruro de boro como catalizador (concentración del catalizador: 2×10^{-3} % molar) alimentado a la misma parte al mismo tiempo. Mientras tanto, la concentración de impurezas en el monómero usado en ese momento eran 3×10^{-3} % molar para agua, 1×10^{-3} % molar para metanol y 1×10^{-3} % molar para ácido fórmico.

Al polímero descargado desde la abertura de descarga de la máquina de polimerización, se añadió una solución acuosa que contenía 1000 ppm de trietilamina justo después de la descarga, que se sometió entonces a mezcla y pulverización y, al mismo tiempo, tratamiento de agitación. Posteriormente, se realizaron centrifugación y secado para obtener un polímero en el que el catalizador se había desactivado.

El polímero se alimentó al extrusor de husillo doble que tenía un respiradero para ser fundido y amasado a una temperatura de resina de aproximadamente 220°C para eliminar terminales inestables mientras se realizaba la desgasificación a presión reducida en el respiradero, para obtener un polímero con forma de pella.

A continuación, usando un recipiente hermético a la presión cilíndrico aislante de calor, mientras el polímero en forma de pella se alimentaba continuamente desde la parte superior del recipiente y una solución acuosa de trietilamina de 500 ppm se alimentaba a 135°C desde la parte inferior, se realizó el tratamiento durante 8 horas. Después, se llevaron a cabo centrifugación y secado para dar un polímero deseado.

(a-2): copolímero de poliacetal [un copolímero de poliacetal en el que la cantidad de un grupo terminal hemiformal que contiene el 0,04% en peso de tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] = 1,20 mmol/kg, la cantidad de un grupo terminal formilo = 2,26 mmol/kg, la cantidad de un grupo terminal inestable = 0,6% en peso, el índice de fluidez = 9 g/10 min]

Usando una máquina de polimerización continua de tipo paleta de husillo doble, trioxano, al que se añadió el 2,5% (en el monómero completo) de 1,3-dioxalan al que se había incorporado el 0,04% en peso de propionato de tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo) relativo al monómero total (trioxano + 1,3-dioxalan), se alimentó continuamente, y la polimerización se realizó usando trifluoruro de boro como catalizador (concentración del catalizador: 2×10^{-3} % molar) alimentado a la misma parte al mismo tiempo.

Al polímero descargado de la abertura de descarga de la máquina de polimerización, se añadió una solución acuosa que contenía 1000 ppm de trietilamina justo después de la descarga, que se sometió entonces a mezcla y pulverización y, al mismo tiempo, tratamiento de agitación. Posteriormente, se realizaron centrifugación y secado para obtener un polímero en el que el catalizador se había desactivado.

El polímero se alimentó al extrusor de husillo doble que tenía un respiradero para ser fundido y amasado a una temperatura de resina de aproximadamente 220°C para eliminar terminales inestables mientras se realizaba la desgasificación de presión reducida en el respiradero, para obtener un polímero con forma de pella. Después, se llevaron a cabo centrifugación y secado para dar un polímero deseado.

Mientras tanto, la cantidad de grupo terminal hemiformal y grupo terminal formilo del copolímero de poliacetal es el valor (mmol/kg) obtenido realizando la medida según el método descrito en el documento JP-A 2001-11143 con un aparato tipo AVANCE400 FT-NMR fabricado por Bruker.

- La cantidad de grupo terminal inestable se obtuvo como sigue. Se puso 1 g del copolímero de poliacetal en un recipiente hermético a la presión con 100 ml de una solución acuosa de metanol al 50% (% en volumen) que contenía el 0,5% (% en volumen) de hidróxido de amonio y se trató con calor a 180°C durante 45 minutos, que después se enfrió y se abrió. Posteriormente, la cantidad de formaldehído descompuesto y disuelto en la solución obtenida se midió cuantitativamente y el valor se representó en % en peso relativo al copolímero de poliacetal.
- El índice de fluidez descrito anteriormente es un valor (g/10 min) obtenido en la condición de 190°C y 2160 g según ASTM-D1238.
- B. Antioxidante basado en fenol impedido
- (b-1): etilen-bis(oxietilen)bis[3-(3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato) (IRGANOX 245)
- (b-2): tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritrol (IRGANOX1010)
- C. Compuesto de guanamina, compuesto de hidracida
- (c-1): benzoguanamina
- (c-2): CTU-guanamina [fabricada por Ajinomoto Fine-Techno]
- (c-3): sebacato de dihidracida
- D. Estabilizador de amina impedida
- El estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en el derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico es terciario (d-1): producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinol y β,β,β' -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespиро[5,5]undecano)-dietanol (ADEKASTAB LA-63P)
- (d-2): tetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano (ADEKASTAB LA-52)
- (d-3): producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinol y alcohol tridecílico (ADEKASTAB LA-62)
- (d-4): producto de polimerización de succinato de dimetilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol (TINUVIN 622LD)
- (d-5): mezcla de carboxilato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (TINUVIN 765)
- El estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico es secundario (d-6): sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (TINUVIN 770DF)
- (d-7): producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidinol y β,β,β' -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespиро[5,5]undecano)-dietanol (ADEKASTAB LA-68)
- (d-8): tetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano (ADEKASTAB LA-57)
- (d-9): producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidinol y alcohol tridecílico (ADEKASTAB LA-67)
- E. Absorbente de UV
- (e-1): 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-6-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol (TINUVIN 234)
- (e-2): diamida N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-fenil)oxálica (Sanduvor VSU)
- F. Éster de ácido graso que consiste en ácido graso y polialquilenglicol, y polialquilenglicol
- (f-1): éster de ácido monoesteárico de polietilenglicol (grado medio de polimerización del polietilenglicol: 90) (nonion S-40)
- (f-2): polietilenglicol (peso molecular medio: aproximadamente 8300) (PEG-6000S).

G. Otros

(g-1): 12-hidroxiestearato de calcio

5 (g-2): bisestearilamida de etileno.

10 Como está claro a partir de las siguientes tablas, cuando se usan las composiciones de poliacetal de los ejemplos, el artículo moldeado genera una cantidad extremadamente pequeña de formaldehído, y también tiene excelente resistencia al desgaste por la intemperie (luz), cuando se compara con los ejemplos comparativos. Consecuentemente, la composición de poliacetal de la presente invención se puede usar favorablemente para varios artículos moldeados que requieren baja generación de formaldehído y resistencia al desgaste por la intemperie (luz), por ejemplo, artículos moldeados para materiales de construcción y equipamiento interior de coches.

Tabla 1

		Ejemplos												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Copolímero de poliacetil	Parte en peso	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
Antioxidante basado en fenol impedido (B)*	Parte en peso	b-1 0,03	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,03	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,03	b-1 0,03	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,1
Estabilizante de amina impedida (D)	Parte en peso	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-1 0,5	d-2 0,3	d-3 0,5	d-3 0,5	d-3 0,5	d-4 1	d-5 0,5	d-5 0,5	d-5 0,5	d-1 0,5
Proporción de antioxidante basado en fenol impedido (B) respecto a estabilizante de amina impedida (D), (B)/(D)	Parte en peso	0,06	0,20	0,20	0,20	0,33	0,06	0,20	0,20	0,03	0,06	0,20	0,20	0,20
Absorbente de UV (E)	Parte en peso	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,3	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 0,5
Proporción de estabilizador de amina impedida (D) respecto a absorbente de UV (E), (D)/(E)	Parte en peso	1,0	1,0	0,8	1,0	0,6	1,0	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cantidad total de estabilizador de amina impedida (D) y absorbente de UV (E), (D + E)	Parte en peso	1,0	1,0	1,1	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Compuesto de guanamina, compuesto de hidracida	Parte en peso	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-2 0,3	c-2 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-2 0,5	c-2 0,5	c-2 0,5	c-3 0,1
Éster de ácido graso, polialquilenglicol	Parte en peso		f-1 0,5	f-1 0,5		f-2 0,5			f-1 0,5	f-2 0,3			f-1 0,5	f-1 0,5
Otros	Parte en peso	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1
	Parte en peso	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2
Cantidad de generación de formaldehído (µg/g)		1,8	1,0	1,5	1,1	1,2	1,4	1,5	0,9	1,8	1,9	1,3	1,4	0,3
Existencia o inexistencia de grietas		Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada
ΔE		1,4	1,3	2,8	1,2	2,6	1,2	1,3	3,3	3,8	0,7	0,9	1,3	1,9
Retención de brillo (%)		95	93	92	97	87	89	92	86	95	96	99	93	91
Exudación		A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	B	B	B

* Incluye la cantidad del antioxidante basado en fenol impedido incluido en el copolímero de poliacetil

Tabla 2

		Ejemplos comparativos											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Copolímero de poliacetato	Parte en peso	a-2 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
Antioxidante basado en fenol impedido (B)*	Parte en peso	b-2 0,04	b-1 0,03	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,3	b-1 0,03	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,1	b-1 0,1
Estabilizante de amina impedida (D)	Parte en peso	d-1 0,5	d-6 0,2	d-6 0,5	d-7 0,5	d-8 0,5	d-9 0,5	d-2 0,5	d-2 1,2	d-2 0,2	d-2 1	d-2 0,2	d-2 1
Proporción de antioxidante basado en fenol impedido (B) respecto a estabilizante de amina impedida (D), (B)/(D)	Parte en peso	0,08	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	0,025	0,5	0,1	0,5	0,1
Absorbente de UV (E)	Parte en peso	e-1 0,5	e-1 0,4	e-1 0,4	e-1 0,4	e-1 0,4	e-1 0,4	e-1 0,5	e-1 0,5	e-1 1	e-1 0,2	e-1 0,2	e-1 0,1
Proporción de estabilizador de amina impedida (D) respecto a absorbente de UV (E), (D)/(E)	Parte en peso	1,0	0,5	1,3	1,3	1,3	1,3	1,0	2,0	0,2	5,0	1,0	1,0
Cantidad total de estabilizador de amina impedida (D) y absorbente de UV (E), (D + E)	Parte en peso	1,0	0,6	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0	1,5	1,2	1,2	0,4	2,0
Compuesto de guanamina, compuesto de hidracida	Parte en peso	c-1 0,5	c-3 0,2	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5	c-1 0,5
Éster de ácido graso, polialquilenglicol	Parte en peso			f-1 0,5	f-1 0,5	f-1 0,5	f-1 0,5	f-1 0,5		f-1 0,5	f-1 0,5	f-1 0,5	f-1 0,5
Otros	Parte en peso	g-1 0,1		g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1	g-1 0,1
	Parte en peso	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2	g-2 0,2
Cantidad de generación de formaldehído (µg/g)		4,2	21,5	4,1	4,5	5,0	4,2	1,3	1,8	1,5	1,6	1,5	1,5
Existencia o inexistencia de grietas		Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Nada	Existe	Nada	Nada	Nada	Existe	Nada
ΔE		0,6	1,1	-	-	-	-	4,9	2,1	2	3,5	5,8	1,8
Retención de brillo (%)		98	96	-	-	-	-	75	71	62	78	79,8	58
Exudación		A	B	A	A	A	A	A	D	E	C	A	E

* Incluye la cantidad del antioxidante basado en fenol impedido incluido en el copolímero de poliacetato

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de poliacetal, obtenida mezclando:
- 5 (A) 100 partes en peso de un copolímero de poliacetal que tiene 1,0 mmol/kg o menor cantidad de un grupo terminal hemiformal, 2,0 mmol/kg o menor cantidad de un grupo terminal formilo, y 0,5% en peso o menor cantidad de un grupo terminal inestable;
- (B) de 0,03 a 0,30 partes en peso de un antioxidante basado en fenol impedido;
- 10 con:
- (C) de 0,05 a 0,8 partes en peso de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (c-1) un compuesto de guanamina y (c-2) un compuesto de hidracida;
- 15 (D) de 0,2 a 1 parte en peso de una estabilizador de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina que tiene un grupo con impedimento estérico es terciario; y
- (E) de 0,2 a 1 parte en peso de un absorbente de UV que es uno o más absorbentes de UV seleccionados del grupo que consiste en compuestos basados en benzotriazol y compuestos basados en oxalato de anilida;
- 20 la proporción de mezcla del antioxidante basado en fenol impedido (B) respecto al estabilizador de amina impedida (D), (B/D), está en el intervalo de 0,03 a 0,5,
- la proporción de mezcla del estabilizador de amina impedida (D) respecto al absorbente de UV (E), (D)/(E),
- 25 está en el intervalo de 0,5 a 2,0,
- y la cantidad total estabilizador de amina impedida (D) y el absorbente de UV (E), (D + E), está en el intervalo de 0,5 a 1,5 partes en peso.
2. La composición de resina de poliacetal según la reivindicación 1, en donde el estabilizador de amina impedida (D) es uno o más tipos seleccionados del grupo que consiste en tetracarboxilato de tetrakis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano; un producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, 1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinol y β,β,β' -tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespиро[5,5]undecano)-dietanol; y un producto de polimerización de succinato de dimetilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol.
- 35 3. La composición de resina de poliacetal según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en (F) un éster de ácido graso (f-1) y polialquilenglicol (f-2).
4. La composición de resina de poliacetal según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el absorbente de UV (E) es al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-6-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol y diamida N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-fenil)oxálica.
- 40 5. Una composición de resina de poliacetal coloreada que comprende una composición de resina de poliacetal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-4 y un colorante, la composición coloreada se prepara mezclando la composición de resina de poliacetal con el colorante.
- 45 6. Un artículo moldeado formado a partir de la composición de resina de poliacetal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-4 o formada a partir de la composición de resina de poliacetal coloreada como se ha definido en la reivindicación 5.
- 50