

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 657**

51 Int. Cl.:

C08L 59/00 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/3435 (2006.01)

C08K 5/3475 (2006.01)

C08K 5/3477 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/34 (2006.01)

C08L 59/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2008** **E 08865855 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015** **EP 2226358**

54 Título: **Composición de resina poliacetálica**

30 Prioridad:

26.12.2007 JP 2007333942

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

13.04.2015

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:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 533 657 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 poliacetálica.

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina poliacetálica que tiene una apariencia metálica, que suprime significativamente la generación de compuesto orgánico volátil (VOC) y que da excelente resistencia a la exposición a la intemperie (a la luz). Esta composición de resina puede usarse preferentemente para materiales decorativos de interior de automóviles y similares.

Técnica anterior

- 10 Las resinas poliacetálicas tienen diversas propiedades excelentes y artículos moldeados a partir de las mismas se utilizan en un amplia gama de campos, pero en asociación con el desarrollo drástico de tecnología en el campo de la aplicación, hay una tendencia a demandar propiedades más excelentes para materiales de resinas poliacetálicas a usarse. En el campo de aplicación para partes decorativas interiores de automóviles y similares, ha habido una demanda tal para materiales de resinas poliacetálicas que tengan estabilidad frente al calor excelente, la cantidad de generación reducida de compuesto orgánico volátil a partir de esa resina, una resistencia a la exposición a la intemperie excelente y adicionalmente una apariencia metálica para conferir un gusto exquisito.

Para hacer frente a estos asuntos anteriores, se ha conocido una diversidad de procedimientos que mejoran para cada propiedad individual requerida.

- 20 Por ejemplo, para mejorar la resina poliacetálica en estabilidad frente al calor, se han mezclado generalmente compuestos basados en fenoles impedidos como un antioxidante, compuestos que contienen nitrógeno tales como melamina y poliamidas como un estabilizante de resistencia al calor y otros compuestos tales como óxidos, hidróxidos, sales de ácidos inorgánicos y carboxilatos de metales alcalinotérreos.

- 25 Adicionalmente, para reducir la cantidad de generación de formaldehído como un componente orgánico volátil, hay composiciones de resinas poliacetálicas divulgadas que contienen diversidades de compuestos. Por ejemplo, hay descrita una composición de resinas poliacetálicas que contiene una resina poliacetálica y un compuesto de glioxi-diureído (documento JP-A 10-182928 (reivindicación 1)); una composición de resinas poliacetálicas que contiene una resina poliacetálica y un compuesto cíclico que contiene nitrógeno (glucociamidina tal como creatinina, o un derivado de la misma) (documento JP-A 11-335518 (reivindicación 1)); una composición de resinas poliacetálicas que contiene una resina poliacetálica, al menos un estabilizante de procesamiento seleccionado de polialquilenglicol, éster de ácidos grasos, amida de ácidos grasos y sal metálica de ácidos grasos y al menos un supresor seleccionado de urea, un derivado de la misma y un derivado de amidina (documento JP-A 12-26704 (reivindicación 1)); una composición de resinas poliacetálicas que contiene una resina poliacetálica, un compuesto basado en fenol impedido, un compuesto espiro que tiene anillo de triazina y al menos un estabilizante de procesamiento y un estabilizante resistente al calor (documento JP-A 2003-113289 (reivindicación 1)); y una composición de resina poliacetálica que contiene una resina poliacetálica y un derivado de guanamina tal como benzoguanamina como estabilizante (documento JP-A 62-190248 A). Además, el documento JP-A 2005-112995 divulga una composición de resina poliacetálica compuesta de un copolímero poliacetálico que tiene un grupo terminal específico y un inhibidor de formaldehído, con la divulgación de un compuesto de guanamina, un compuesto basado en urea y un compuesto basado en hidrazida de ácidos carboxílicos como el inhibidor de formaldehído.

- 40 Además, con el fin de mejorar la resistencia a la exposición a la intemperie de resina poliacetálica, el documento JP-A 61-36339 divulga una composición obtenida añadiendo un material basado en benzotriazol o similar y un material basado en amina impedida a resina poliacetálica para coexistir. Adicionalmente, el documento JP-A 6-256623 divulga una composición para la que se ha mejorado la resistencia a la exposición a la intemperie (luz) y la estabilidad térmica mezclando un antioxidante, tetraquis[metileno-3-(3',5'-di-f-butil-4'-hidroxifenil)-propionato] metano, un fotoestabilizante, sebacato de bis-[N-metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo] y un absorbedor de UV, 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)fenil] benzotriazol.

De acuerdo con las técnicas divulgadas en estos documentos, es posible reducir significativamente la generación de formaldehído a partir de resina poliacetálica y adicionalmente, es posible conferir resistencia a la exposición a la intemperie excelente a resina poliacetálica.

- 50 **El documento EP 1 522 554 A1** divulga una composición de resinas poliacetálicas y artículos moldeados a partir de ella. La composición de resinas poliacetálicas comprende un copolímero poliacetálico que tiene un grupo hermiformal terminal de no más de 1 mmol/kg, un grupo formilo terminal de no más de 2 mmol/kg y un índice de fusión de 0,1 a 100 g/10 minutos y un inhibidor de emisión de formaldehído.

- 55 Aproximadamente 0,001 a 5 partes en peso de un antioxidante y aproximadamente 0,001 a 10 partes en peso de un compuesto de guanamina o una sal del mismo relativa a 100 partes en peso de una resina poliacetálica se mezclan y constituyen una composición de resina divulgada en **el documento US 2006/0052492 A1**. Mientras que de acuerdo con **el documento US 2004/0010064 A1** aproximadamente 0,001 a 1 partes en peso de un componente fenol (B1) y/o

aproximadamente 0,001 a 10 partes en peso de un aminoácido (B2) relativas a 100 partes en peso de una resina poliactética (A) se necesitan para preparar una composición de resina poliactética.

5 Solo una simple combinación de estas técnicas no puede llevar, sin embargo, la propiedad aditiva de efectos en existencia. En particular, cuando un fenol impedido y una amina impedida se usan en combinación, un efecto opuesto disminuye la estabilidad térmica y la estabilidad lumínica, haciendo así muy difícil obtener una sustancia resinosa que tenga resistencia a la exposición a la intemperie excelente, suprimiendo significativamente la generación de formaldehído y no teniendo ningún problema tal como apariencia defectuosa debida al desteñido de los componentes de mezcla.

10 Adicionalmente, como un procedimiento para impartir una apariencia metálica de resina poliactética, solo se conoce revestimiento de aplicación o enchapado metálico sobre un artículo moldeado y no se conoce material de resinas poliactéticas para conferir una apariencia metálica sin la necesidad de este procesamiento secundario.

Divulgación de la invención

15 El propósito de la presente aplicación es proporcionar una composición de resina poliactética que tenga una apariencia metálica, suprimiendo la generación de compuesto orgánico volátil (VOC), en particular, formaldehído a partir del artículo moldeado del mismo a un nivel extremadamente bajo y que da excelente resistencia a la exposición a la intemperie (luz).

Los inventores presentes han trabajado duro con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente y como resultado, han encontrado que el propósito se puede lograr controlando la combinación de componentes de mezcla específicos para completar de este modo la presente invención.

20 Es decir, la presente invención se refiere a una composición de resina poliactética, que comprende:

(A) 100 partes en peso de un copolímero poliactético que contiene 1,0 mmol/kg o menos de un grupo terminal hemiformal, 2,0 mmol/kg o menos de un grupo terminal formilo y 0,5 % en peso o menos de un grupo terminal inestable;

(B) 0,03 a 0,30 partes en peso de un antioxidante basado en fenol impedido;

25 (C) 0,01 a 1 partes en peso de un compuesto de guanamina;

(D) 0,2 a 1 partes en peso de un estabilizante de amina impedida, que es un derivado de piperidina que tiene un grupo sometido a impedimento estérico y el nitrógeno que forma la amina cíclica es nitrógeno terciario,

(E) 0,1 a 1 partes en peso de un absorbedor de UV; y

(F) 1 a 20 partes en peso de **un polvo de aluminio como** pigmento metálico.

30 En la presente invención, dado que la resina poliactética y los componentes de mezcla a usarse están combinados de forma selectiva, es posible suprimir la generación de formaldehído a partir de los artículos moldeados a un nivel extremadamente bajo incluso después de mezclar un pigmento metálico y de proporcionar una resistencia a la exposición a la intemperie (luz) excelente.

35 La composición de resina poliactética de la presente invención está constituida conteniendo el (A) copolímero poliactético que tiene propiedades terminales especificadas, el (B) antioxidante basado en fenol impedido, el (C) compuesto de guanamina, el (D) estabilizante de amina impedida, el (E) absorbedor de UV y el (F) pigmento metálico.

La presente invención se describirá en detalle a continuación.

(A) Copolímero poliactético

40 La presente invención hace uso de un (A) copolímero poliactético que tiene características terminales específicas como la resina base. Un copolímero poliactético es una resina que tiene grupo oximetileno (-OCH₂-) como una unidad de componente principal y otras unidades de comonomeros salvo la unidad de oximetileno y está fabricado generalmente por copolimerización de formaldehído o por un oligómero cíclico de formaldehído, como un monómero principal, con un compuesto seleccionado de un éter cíclico y de un éter formal, como un comonomero. El copolímero
45 obtenido se estabiliza normalmente contra la descomposición térmica eliminando partes terminales inestables por hidrólisis. Específicamente, el monómero principal usado comúnmente es trioxano que es un trímero cíclico de formaldehído. El trioxano se obtiene normalmente por la reacción de solución acuosa de formaldehído en presencia de un catalizador ácido y se usa purificando a través de un procedimiento tal como destilación. Como se describe más adelante, el trioxano usado para la polimerización es preferentemente el que contiene cantidades de impurezas tales como agua, metanol y ácido fórmico tan pequeñas como sea posible. Ejemplos del éter cíclico y del formal cíclico como
50 el comonomero son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, oxetano, tetrahidrofurano, trioxepano, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, propilenglicol formal, dietilenglicol formal, trietilenglicol formal, 1,4-butanodiol formal, 1,6-hexanodiol formal y similares. Además, un compuesto que puede formar estructura

ramificada o estructura entrecruzada se puede usar como el comonómero (o termónomero) y ese tipo de compuesto incluye: éteres glicídicos de alquilo o de arilo tales como éter de metilglicidilo, éter de etilglicidilo, éter de butilglicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo y éter fenilglicidilo; y éteres diglicídicos de alquilenglicol o polialquilenglicol, tales como éter diglicídico de etilenglicol, éter diglicídico de trietilenglicol y éter diglicídico de butanodiol. Estos comonómeros se pueden usar solos o en combinación de dos o más de ellos.

El copolímero poliactético anterior se puede obtener normalmente por polimerización catiónica por la adición de una cantidad adecuada de ajustador de peso molecular y por el uso de un catalizador de polimerización catiónica. El ajustador de peso molecular, el catalizador de polimerización catiónica, el procedimiento de polimerización, el aparato de polimerización, la desactivación de catálisis después de la polimerización, el procedimiento para estabilizar terminales de copolímero poliactético en bruto preparado por la polimerización aplicables y similares se conocen en muchas bibliografías y cualquiera de ellos se puede usar básicamente.

Aunque el peso molecular del copolímero poliactético usado en la presente invención no está específicamente limitado, el peso molecular promedio en peso está preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 10.000 a 400.000. El copolímero poliactético tiene preferentemente el Índice de Fusión (determinado a 190 °C a 2,16 kg de carga, de acuerdo con la norma ASTM-D1238), que es un índice de fluidez de la resina, dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/10 minutos y más preferentemente 0,5 a 80 g/10 minutos.

El (A) copolímero poliactético usado en la presente invención se requiere para tener características terminales específicas como se describen anteriormente y en términos concretos, es esencial tener la cantidad de grupo terminal hemiformal de 1,0 mmol/kg o menos, la cantidad de grupo terminal formilo de 2,0 mmol/kg o menos y la cantidad de un grupo terminal inestable del 0,5 % en peso o menos.

Aquí, el grupo terminal hemiformal está representado por $-OCH_2OH$ y se refiere también como grupo hidroximetoxi o grupo hemiacetal terminal. Adicionalmente, el grupo formilo está representado por $-CHO$. La cantidad de tal grupo terminal hemiformal y grupo formilo puede determinarse por RMN de 1H y el procedimiento de determinación en detalle puede referirse al procedimiento descrito en el documento JP-A 2001-11143. La cantidad de grupo terminal inestable quiere decir la cantidad de una parte, que existe en la parte terminal de copolímero poliactético y que se descompone fácilmente debido a la inestabilidad frente al calor y frente a las bases. La cantidad de tal grupo terminal inestable se determina como sigue: Un gramo de copolímero poliactético se sitúa en un recipiente cerrado de resistencia a presión conjuntamente con 100 ml de solución acuosa del 50 % (en volumen) de metanol conteniendo 0,5 % en volumen de hidróxido de amonio. La mezcla se calentó a 180 °C durante 45 minutos y después se enfrió. Después de eso, el recipiente se abre y la cantidad de formaldehído descompuesto y eluido en la solución se cuantifica de este modo para expresar la cantidad como tanto por ciento en peso con respecto a la cantidad de copolímero poliactético, que es la cantidad del grupo terminal inestable.

Si el (A) copolímero poliactético a usarse no tiene las características terminales anteriores, pero tiene las características de más del límite superior, la composición de resina poliactética que tiene generación suficientemente reducida de formaldehído no puede obtenerse y adicionalmente llega a ser difícil mantener la cantidad de formaldehído generada por la historia térmica repetida a un nivel bajo. A este respecto, el copolímero poliactético (A) usado en la presente invención preferentemente tiene la cantidad de grupo hemiformal terminal de 0,8 mmol/kg o menos y más preferentemente 0,6 mmol/kg o menos, la cantidad de grupo formil terminal de 1,5 mmol/kg o menos y más preferentemente 1,0 mmol/kg o menos y la cantidad de grupo terminal inestable de 0,4 % en peso o menos y más preferentemente 0,3 % en peso o menos. Los límites inferiores de la cantidad del grupo terminal hemiformal, la cantidad del grupo terminal de formilo y la cantidad de grupo terminal inestable no están limitados específicamente.

El (A) copolímero poliactético que tiene las características terminales específicas descritas anteriormente puede producirse reduciendo impurezas en el monómero y en el comonómero, seleccionado el procedimiento de producción y optimizando las condiciones de producción y similares.

Ejemplos del procedimiento para producir el (A) copolímero poliactético que tiene las características terminales específicas que satisfacen los requerimientos de la presente invención se darán más adelante, pero no se limitan a estos procedimientos.

Primero, es importante minimizar las impurezas activas que forman partes terminales inestables en sistemas de polimerización, específicamente las impurezas tales como agua, alcohol (tal como metanol) y ácido (tal como ácido fórmico) en el monómero y el comonómero. La cantidad total de estas impurezas activas está regulada preferentemente al 1×10^{-2} % por mol o menos y más preferentemente al 5×10^{-3} % por mol o menos, a la cantidad de monómeros totales en los sistemas de reacción. Cantidad excesiva de las mismas naturalmente no es preferible para obtener el polímero poliactético que tiene una cantidad pequeña de partes terminales inestables. Además, el peso molecular del polímero poliactético se puede ajustar añadiendo una cantidad arbitraria de un agente de transferencia de que no forma terminales inestables, tal como un acetal de peso molecular bajo, lineal que tiene grupos alcoxi en ambas partes terminales, tales como metilal.

A continuación, una cantidad de catalizador para usar en reacción de polimerización es también un requerimiento importante. Cuando el trifluoruro de boro o una cantidad coordinada del mismo se usa como un catalizador, la cantidad

de adición del catalizador está preferentemente dentro del intervalo del 5×10^{-3} al 1×10^{-2} % por mol a la cantidad total de monómero y está de forma específicamente preferible dentro del intervalo del 1×10^{-3} al 7×10^{-3} % por mol. Limitar la cantidad de catalizador al intervalo anterior es efectivo en evitar la formación de partes terminales inestables. Las cantidades excesivas de catalizador hacen difícil el control adecuado de temperatura de polimerización y la reacción de descomposición durante la polimerización llega a ser predominante, lo que hace difícil obtener el polímero poliacetálico que tiene una cantidad pequeña de partes terminales inestables que satisfacen los requerimientos de la presente invención. Por otro lado, una cantidad excesivamente pequeña de catalizador no es preferible debido a que la velocidad de reacción de polimerización disminuye y el rendimiento de polimerización disminuye.

La cantidad y el tipo de comonómero afecta significativamente la estabilidad térmica del polímero poliacetálico. El (A) polímero poliacetálico de la presente invención es preferentemente el preparado por la copolimerización de trioxano (a-1) con uno o más del compuesto (a-2) seleccionado de éter cíclico y formal cíclico, a una proporción del (a-1) anterior frente a (a-2) posterior desde el 99,9/0,1 hasta el 80,0/20,0 (en peso) y más preferentemente desde el 99,5/0,5 hasta el 90,0/10,0 (en peso). El compuesto (a-2) seleccionado de éter cíclico y formal cíclico es particularmente preferentemente óxido de etileno, 1,3-dioxolano, 1,4-butanodiol formal y dietilenglicol formal.

Cualesquiera de los procedimientos de polimerización conocidos convencionales son posibles. Desde un punto de vista industrial, sin embargo, uno preferido es el procedimiento de polimerización en masa en el que se obtiene polímero sólido pulverizado y masivo con el progreso de polimerización usando un monómero líquido y la temperatura de polimerización se mantiene preferentemente dentro del intervalo de 60 °C a 105 °C, específicamente 65 °C a 100 °C.

Cuando se usa un catalizador elaborado de trifluoruro de boro o se usa un compuesto coordinado del mismo, el procedimiento para añadir el polímero después de polimerización a una solución acuosa que contiene un compuesto básico, o similar es posible como un procedimiento de desactivación del catalizador después de polimerización. Con el fin de obtener el polímero poliacetálico que satisface los requerimientos de la presente invención, sin embargo, se prefiere pulverizar el polímero obtenido por las reacciones de polimerización en piezas, que se ponen en contacto después con un desactivador, desactivándose así el catalizador apropiadamente. Por ejemplo, es deseable que el polímero para desactivar el catalizador esté pulverizado en piezas compuestas de 1,5 mm o de tamaño menor para el 80 % en peso o más, preferentemente para el 90 % en peso o más y compuestas de 0,3 mm o de tamaño menor para el 15 % en peso o más, preferentemente para el 20 % en peso o más. Como un compuesto básico para neutralizar y desactivar el catalizador de polimerización, se pueden usar: amoniaco; o aminas tales como trietilamina, tributilamina, trietanolamina o tributanolamina; u óxido, hidróxido y sal de metal alcalino y metal alcalinotérreo; y otros desactivadores de catalizadores conocidos. El compuesto básico se añade preferentemente como una solución acuosa a concentraciones dentro del intervalo del 0,001 al 0,5 % en peso, específicamente 0,02 al 0,3 % en peso. Adicionalmente, una temperatura preferible de la solución acuosa está dentro del intervalo de 10 °C a 80 °C y más preferentemente 15 °C a 60 °C. Después de la finalización de la polimerización, también es preferible añadir apropiadamente el polímero a estas soluciones acuosas para de este modo desactivar el catalizador.

Además, antes de la polimerización, añadiendo un antioxidante basado en fenol impedido al monómero en el intervalo del 0,01 al 0,0 % en peso a la cantidad total de monómero y conduciendo la polimerización en presencia del antioxidante uniformemente en los sistemas de reacción de polimerización, la despolimerización durante la polimerización se puede suprimir y así la descomposición de oxidación durante el procedimiento de post-tratamiento tal como secado y el procedimiento de estabilización después de la polimerización, se pueden suprimir también. Como se describe anteriormente, a través de la reducción en la cantidad de impurezas en el monómero y el comonómero, la selección de procedimientos de elaboración y la optimización de las condiciones de elaboración, o similares, el polímero poliacetálico que tiene una cantidad pequeña de terminales inestables puede elaborarse. Si se requiere adicionalmente, la adopción de procedimientos de estabilización puede reducir adicionalmente la cantidad de terminales inestables. El procedimiento de estabilización aplicable incluye el procedimiento en el que el polímero poliacetálico se calienta al punto de fusión o más y el polímero poliacetálico en el estado fundido se trata por lo tanto para descomponer y eliminar únicamente las partes inestables, o la parte en la que el polímero poliacetálico está sometido al tratamiento térmico a 80 °C o más manteniendo mientras el sistema heterogéneo en un medio líquido insoluble, descomponiendo y eliminando de esta manera únicamente las partes terminales inestables.

(B) Antioxidante basado en fenol impedido

El antioxidante basado en fenol impedido (B) usado en la presente invención incluye un compuesto de fenol impedido policíclico, un compuesto de fenol impedido policíclico unido por un grupo hidrocarburo o por un grupo que contiene átomo de azufre y un compuesto de fenol impedido que tiene grupo éster o grupo amida. Los siguientes compuestos pueden ejemplificarse como sigue:

- 2,6-di-t-butil-p-cresol,
- 2,2'-metilenbis(4-metil-6-t-butilfenol),
- 4,4'-metilenbis(2,6-di-t-butilfenol),
- 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano,

- 4,4'-butilidenobis(3-metil-6-t-butilfenol),
 1,3-5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno,
 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol),
 n-octadecil-3-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato,
 5 n-octadecil-2-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato,
 1,6-hexanodiol-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato],
 etilenbis(oxietileno)bis-[3'-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tril)propionato],
 pentaeritritoltetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato],
 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaespíro-[5,5]undecano,
 10 2-t-butil-6-(3'-t-butil-5'-metil-2'-hidroxibencil)-4-metilfenilacrilato,
 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilacrilato,
 di-n-octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato,
 N,N'-hexametenbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-dihidrocinaamida),
 N,N'-etilenobis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionamida],
 15 N,N'-tetrametenbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionamida],
 N,N'-hexametenbis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionamida],
 N,N'-etilenbis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)-propionamida],
 N,N'-hexametenbis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionamida],
 N,N'-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionil]-hidrazina,
 20 N,N'-bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionil]-hidrazina,
 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato,
 1,3,5-tris(4-t-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-isocianurato y similares.

Estos (B) antioxidantes basados en fenol impedido se pueden usar solos o en combinación con dos o más de ellos. La cantidad de adición del (B) antioxidante basado en fenol impedido está dentro del intervalo de 0,03 a 0,30 partes en peso a 100 partes en peso del (A) copolímero poliacetálico. Si la cantidad es menor de ese intervalo, el efecto llega a ser insuficiente. Si la cantidad es más que ese intervalo, la resistencia a la exposición a la intemperie (luz) llega a deteriorarse debido a la acción antagonista al estabilizante de amina impedida.

(C) Compuesto de guanamina

El compuesto de guanamina usado en la presente invención puede incluir melamina, compuesto basado en guanamina alifático, compuesto basado en guanamina alicíclico, compuesto basado en guanamina aromático y compuesto basado en guanamina que contiene heteroátomo.

Ejemplos de compuesto basado en guanamina alifático son: monoguanaminas tales como valeroguanamina, caproguanamina, heptanoguanamina, capriloguanamina o estearoguanamina; y bisguanaminas de alquileo tales como succinoguanamina, glutaroguanamina, adipoguanamina, pimeloguanamina, suberoguanamina, azeloguanamina o sebacoguanamina.

Ejemplos de compuesto basado en guanamina alicíclico son: monoguanaminas tales como ciclohexano carboguanamina, norbornano carboguanamina, ciclohexeno carboguanamina o norbornano carboguanamina; y derivados de las mismas en los que el residuo de cicloalcano está sustituido con 1 a 3 grupos funcionales tales como grupo alquilo, grupo hidroxi, grupo amino, grupo acetoamino, grupo nitrilo, grupo carboxi, grupo alcóxicarbonilo, grupo carbamoilo, grupo alcóxi, grupo fenilo, grupo cumilo o grupo hidroxifenilo.

Ejemplos de compuesto basado en guanamina aromático son:

benzoguanamina y derivados de la misma en los que el residuo fenilo está sustituido con 1 a 5 grupos funcionales tales como grupo alquilo, grupo hidroxi, grupo amino, grupo acetoamino, grupo nitrilo, grupo carboxi, grupo alcóxicarbonilo,

grupo carbamoilo, grupo alcoxi, grupo fenilo, grupo cumilo o grupo hidroxifenilo, (por ejemplo, toluguanamina, xiluguanamina, fenilbenzoguanamina, hidroxibenzoguanamina, 4,(4'-hidroxifenil)benzoguanamina, nitrilobenzoguanamina, 3,5-dimetil-4-hidroxibenzoguanamina y 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoguanamina etc.); monoguanamina tal como naftoguanamina y derivados de la misma en los que el residuo naftilo está sustituido con el grupo funcional anterior; poliguanaminas tales como ftaloguanamina, isoftaloguanamina, tereftaloguanamina, naftaleno diguanamina o bifenileno diguanamina y aralquilo guanaminas o aralquilenos guanaminas; tales como fenilacetoguanamina, β -fenilpropioguanamina o xilileno bisguanamina.

Ejemplos de compuesto basado en guanamina que contiene heteroátomos incluyen; guanaminas que contienen grupo acetal tales como 2,4-diamino-6-(3,3-dimetoxipropil)-s-triazina; guanaminas conteniendo anillo dioxano tales como [2-(4'-6'-diamino-s-triazina-2'-il)etil]-1,3-dioxano o [2-(4'-6'-diamino-s-triazina-2'-il)etil]-4-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxano; guanaminas que contienen anillo tetraoxoespiro tales como CTU-guanamina o CMTU-guanamina; guanaminas que contienen isocianuro tales como 1,3,5-tris[2-(4',6'-diamino-s-triazina-2'-il)etil]isocianurato o 1,3,5-tris[3-(4',6'-diamino-s-triazina-2'-il)propil]isocianurato; guanaminas que contienen anillo imidazolo tales como los compuestos de guanamina divulgados en los documentos JP-A 6-179671 A y JP-A 7-10871; guanaminas que contienen anillo imidazol tales como los compuestos de guanamina divulgados en los documentos JP-A 47-41120, JP-A 03-284675 y JP-A 7-33766; y compuestos de guanamina divulgados en el documento JP-A 2000-154181.

Además, se incluye también un compuesto en el que un grupo amino en el compuesto basado en guanamina descrito anteriormente está sustituido con un grupo alcoximetilo, tal como (mono a tetra)metoximetil-benzoguanamina y (mono a octa)metoximetil-CTU-guanamina.

Entre estos compuestos basados en guanamina, los preferidos incluyen melamina, benzoguanamina y CTU-guanamina y los específicamente preferidos incluyen benzoguanamina y CTU-guanamina.

En la presente invención, la cantidad de adición de un compuesto seleccionado a partir de compuestos basados en guanamina como se describen anteriormente está dentro del intervalo de 0,01 a 1 parte en peso a 100 partes en peso del (A) copolímero poliacetálico y preferentemente 0,03 a 0,7 partes en peso. Cuando la cantidad de adición del compuesto (C) es excesivamente pequeña, la composición de resina poliacetálica que tiene la generación totalmente reducida de formaldehído no puede obtenerse y llega a ser difícil mantener la cantidad de formaldehído generada por la repetición de la historia térmica a un nivel bajo. Por otro lado, cuando la cantidad de adición del compuesto (C) es excesivamente grande tienen lugar problemas tales como deterioro en propiedades mecánicas y apariencia pobre causada por desteñido.

(D) Estabilizante basado en amina impedida

Los estabilizantes basados en amina impedida usados en la presente invención son derivados de piperidina que tiene un grupo sometido a impedimento estérico en el que el nitrógeno que forma la amina cíclica de un derivado de piperidina que tiene un grupo sometido a impedimento estérico es ternario. Ejemplos de tales estabilizantes de amina impedida incluyen éster bis- o tris-piperidílico de ácido di- o tri-carboxílico alifático tal como bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)adipato y sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo (éster bispiperidílico del ácido dicarboxílico alifático de C_{2-20} y similares), N,N',N'',N'''-tetraquis-(4,6-bis-(butil-(N-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)amino)-triazina-2-il)-4,7-diazadecano-1,10-diamina, el producto de polimerización de dimetilsuccinato y de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol, bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinil)éster de diácido de decano, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]metil]butilo, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, sebacato de metil 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano tetracarboxilato, un producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y tridecinalcohol; 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-triazina, ciclohexano y N,N'-etano-1,2-diil-bis(1,3-propanodiamina); o 1-[2-13-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxil-etil]-4-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Como los particularmente preferidos, se mencionan tetracarboxilato de tetraquis(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 la presente invención, el (D) estabilizante de amina impedida en el que el nitrógeno que forma la amina cíclica del derivado de piperidina que tiene un grupo sometido a impedimento estérico es ternario se añade en el intervalo de 0,2 a 1 partes en peso, preferentemente 0,4 a 0,8 partes en peso en relación a 100 partes en peso del (A) copolímero poliacetálico.

Cuando la cantidad que se mezcla del (D) estabilizante de amina impedida es demasiado pequeña, no se puede

obtener una composición de resina poliacetálica excelente en resistencia a la exposición a la intemperie. En contraste, cuando la cantidad que se mezcla es demasiado grande, tienen lugar problemas tales como la bajada de propiedades mecánicas y la apariencia pobre debida al desteñido.

(E) Absorbedor de UV

- 5 Los absorbentes de UV incluyen compuestos basados en benzotriazol y compuestos basados en oxalato de anilida. Estos estabilizantes frente a la exposición a la intemperie (luz) pueden usarse bien solos o bien en combinación de dos o más de los mismos.

Ejemplos de compuestos basados en benzotriazol incluyen benzotriazoles que tienen un grupo hidroxilo y grupo arilo sustituido con grupo (alquil C₁₋₆)alquilo tales como 2-(2H-benzotriazol-2-il)-p-cresol, 10 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)-fenol, 2-[5-cloro (2H)-benzotriazol-2-il]-4-metil-6-(terc-butil)fenol, 2,4-di-terc-butil-6-(5-clorobenzotriazol-2-il)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol y 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-isoamilfenil)-benzotriazol; benzotriazoles que tienen un grupo hidroxilo y grupo arilo sustituido con grupo aralquilo (o arilo) tales como 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis(α,α-dimetilbencil)fenil]-benzotriazol; y benzotriazoles que tienen un grupo hidroxilo y grupo arilo 15 sustituido con grupo alcoxi (alcoxi C₁₋₁₂) tales como 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol.

Estos compuestos de benzotriazol se pueden usar bien solos o bien en combinación de dos o más de los mismos.

Entre estos compuestos basados en benzotriazol, son preferibles 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y similares.

- 20 Ejemplos de compuestos basados en anilina oxálicos incluyen oxalato de N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-5-t-butilfenil) diamida, oxalato de N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxifenil) diamida y diamidas de ácido oxálico que tienen un grupo arilo, o similar que puede estar sustituido en un átomo de nitrógeno. Los compuestos de anilida oxálica se pueden usar bien solos o bien en combinación de dos o más de ellos.

25 En la presente invención, el (E) absorbedor de UV como se describe anteriormente se añade dentro del intervalo de 0,1 a 1 partes en peso, preferentemente 0,2 a 0,8 partes en peso relativas a 100 partes en peso del (A) copolímero poliacetálico. Cuando la cantidad que se mezcla del (E) absorbedor de UV es demasiado pequeña, no se puede obtener una composición de resina poliacetálica excelente en resistencia a la exposición a la intemperie. En contraste, cuando la cantidad que se mezcla es demasiado grande, tienen lugar problemas tales como la bajada de propiedades mecánicas y la apariencia pobre debida al desteñido.

(F) Pigmento metálico

El pigmento metálico a usarse en las presentes invenciones es polvo de aluminio.

La cantidad que se mezcla del (F) pigmento metálico está dentro del intervalo de 1 a 20 partes en peso y preferentemente 3 a 10 partes en peso relativas a 100 partes en peso del (A) copolímero poliacetálico. Cuando la 35 cantidad que se mezcla del (E) pigmento metálico es demasiado pequeña, no se puede obtener una composición de resina poliacetálica con buena tonalidad. En contraste, cuando la cantidad que se mezcla es demasiado grande, tienen lugar problemas tales como la bajada de las propiedades mecánicas y apariencia pobre.

(G) Compuesto seleccionado de éster de ácido graso y polialquilenglicol

El ácido graso que es un constituyente del éster de ácido graso es una clase o dos clases más de ácidos grasos saturados o insaturados. Ejemplos de estos ácidos grasos incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, 40 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 hidroxisteárico, ácido nonadecanoico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido heptacosánico, ácido montánico, ácido melísico, ácido laccélico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido cetoleico y ácido erúico. Los ácidos grasos que tienen 12 átomos de carbono o 45 más son preferibles. Por otro lado, el alcohol que es el constituyente del éster de ácido graso incluye homopolímeros de alquilenglicol (por ejemplo, alquilen C₂₋₆-glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol y tetrametilenglicol (y se prefiere alquilen C₂₋₄-glicol), copolímeros y los derivados de los mismos. Ejemplos específicos incluyen polioxialquilen C₂₋₆-glicoles tales como polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol (preferentemente polioxialquilen-C₂₋₄-glicol), copolímeros tales como copolímero de polioxietileno-polioxipropileno (copolímero aleatorio o en bloque y similares), éter polioxietilen polioxipropilenglicérico o éter polioxietilen polioxipropilen monobutílico. Los polioxialquilenglicoles son polímeros que tienen unidad de oxietileno tal como, por ejemplo, polietilenglicol, copolímero de polioxietileno-polioxipropileno y derivados de los mismos. Adicionalmente, el peso molecular promedio en número del polioxialquilen glicol anteriormente descrito está dentro del intervalo de 1×10^3 a 1×10^6 (por ejemplo, 1×10^3 a 5×10^5), preferentemente aproximadamente 2×10^3 a 1×10^5 (por ejemplo, 2×10^3 a 5×10^4).

- 55 Los ésteres de ácidos grasos preferidos incluyen un éster de un ácido graso que tiene 12 átomos de carbono o más y

un polialquilenglicol que tiene un grado promedio de polimerización que varía desde aproximadamente 20 a 300.

Como el polietilenglicol, al menos uno seleccionado de homopolímeros y copolímeros tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol y poliglicerina y similares se puede usar, en lo que son preferibles polialquilenglicoles que tienen un grado promedio de polimerización que varía desde aproximadamente 20 hasta 300.

- 5 En la presente invención, mezclar el compuesto descrito anteriormente seleccionado del (G) éster de ácido graso y el polialquilenglicol no es indispensable, pero cuando estos compuestos se mezclan, tienen lugar efectos que promueven la mejora de la resistencia a la exposición a la intemperie.

La cantidad del compuesto (G) cuando se mezcla está dentro del intervalo de 0,01 a 5,0 partes en peso relativas a 100 partes en peso del copolímero poliactético (A), preferentemente 0,05 a 2,0 partes en peso.

- 10 A la composición resinosa poliactética de la presente invención, con el fin de mejorar estabilidad térmica, estabilidad térmica a largo plazo y similares, se le puede añadir adicionalmente una sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, un óxido metálico, o hidróxido metálico.

- 15 Para el ácido carboxílico orgánico para formar una sal metálica del ácido carboxílico orgánico, son usables diversos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen aproximadamente 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. Adicionalmente, estos pueden ser copolímeros de un ácido carboxílico insaturado polimerizable (tal como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico y maleato de monoetilo) y una olefina. Ejemplos específicos de sales metálicas de un ácido orgánico carboxílico incluyen sales de
20 metales alcalinos de ácidos carboxílicos orgánicos tales como citrato de litio, citrato de potasio, citrato de sodio, estearato de litio y 12-hidroxiestearato de litio; 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 y 12-hidroxiestearato de calcio; y resinas ionoméricas. Entre estas sales metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos, son preferibles las sales de metales alcalinotérreos tales como citrato de calcio, estearato de magnesio, estearato de calcio, 12-hidroxiestearato de magnesio y 12-hidroxiestearato de calcio y resinas ionoméricas. Como óxidos metálicos e hidróxidos metálicos, son preferibles, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de cinc, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio y similares.

- 30 A la composición de resina poliactética de la presente invención, además, se puede combinar un agente mejorador de la resistencia al impacto, un agente de control de acristalamiento, un agente mejorador de deslizamiento, una carga, un colorante, un agente de nucleación, un lubricante de molde, un agente antiestático, un tensioactivo, un agente antibacteriano, un agente antifúngico, una sustancia aromática, un agente espumante, un agente compatibilizador, un agente mejorador de propiedades físicas (tal como ácido bórico o derivados del mismo), un perfume y similares, que pueden mejorar diversas propiedades de acuerdo con aditivos respectivos sin dañar el propósito de la presente invención. Además, antioxidantes, estabilizante resistente al calor, agente mejorador de la procesabilidad y similares
35 salvo aquellos que se describen anteriormente se pueden usar en combinación.

El agente mejorador de la resistencia al impacto incluye resinas basadas en poliuretano termoplásticas, polímeros basados en núcleo/cáscara con base acrílica, elastómeros basados en poliéster termoplásticos, elastómeros basados en estireno, elastómeros basados en olefina, elastómeros basados en poliamida, componentes de caucho (tales como caucho natural) y similares.

- 40 El agente de control de acristalamiento incluye polímeros de núcleo/cáscara con base acrílica, poliuretano termoplástico, elastómero de poliéster termoplástico, elastómeros basados en poliamida, homo- y co-polímeros de alquil(met)acrilato (tales como metacrilato de polimetilo), resinas basadas en policarbonato, resinas basadas en estireno (tales como poliestireno, resina AS o resina AES) y resinas basadas en olefinas (tales como polipropileno o poliolefina cíclica).

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

- 50 La carga incluye cargas fibrosas inorgánicas u orgánicas tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de boro, fibra de titanato de potasio, fibra metálica o fibra de aramida; fibras similares a placas tales como escama de vidrio, mica o grafito; cargas granulares tales como fibra molida, perla de vidrio, balón 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.

- 55 El lubricante de molde incluye amidas de ácidos grasos de cadena larga y similares. Son usables amidas de ácidos de ácidos grasos de cadena larga (ácidos grasos de cadena larga monovalentes o divalentes) y aminas (tales como monoaminas, diaminas o poliaminas). Ejemplos de monoamidas incluyen amidas de ácidos primarios de ácido graso saturado tal como capramida, laurina, miristina, palmitina, estearina, araquida, behena o

montanamida; amidas de ácidos primarias de ácido graso insaturado tal como oleinamida; y amidas de ácidos secundarias de ácido graso saturado y/o insaturado y monoamina tal como estearilestearamida o esteariloleinamida. Bisamida incluye bisamidas de alquilendiamina C_{1-6} (particularmente, alquilendiamina C_{1-2}) y el ácido graso anteriormente descrito y similares, ejemplos específicos de los que incluyen etilendiamina-dipalmitinamida, etilendiamina-diestearamida (etilen-bis-estearilamida), hexametilendiamina-diestearamida, etilendiamina-dibehenamida, etilendiamina-dimontanamida, etilendiamina-dioleinamida, etilendiamina-dierucamida y similares. Adicionalmente, son usables las bisamidas que tiene una estructura en la que se unen diferentes grupos acilo a sitios de amina de una alquilendiamina, tales como etilendiamina- (estearamida) oleinamida y similares. Las amidas de ácidos grasos son bisamidas.

Como el colorante, se pueden añadir diversos tintes, pigmentos orgánicos e inorgánicos dentro del intervalo no afectando la impartición de una apariencia metálica que es uno de los objetivos de la presente invención y por la coexistencia con el (F) pigmento metálico descrito anteriormente para conferir de este modo una coloración única.

El procedimiento de producción de composición de resina poliacetálica no está particularmente limitado. La composición se puede preparar por diversos procedimientos convencionalmente conocidos como el procedimiento de preparación de una composición de resina. Por ejemplo, se pueden adoptar tales procedimientos como (1) un procedimiento en el que todos los componentes que constituyen una composición se mezclan y suministran a una extrusora para fundirse y amasarse para obtener una composición similar a pellas, (2) un procedimiento en el que se suministra una parte de componentes que constituyen una composición desde una abertura de suministro principal y se suministran desde una abertura de suministro lateral los componentes residuales, que se mezclan y se amasan para obtener una composición similar a pellas y (3) un procedimiento en el que las pellas que tienen composiciones diferentes se preparan una vez por extrusión o similar y las pellas obtenidas se mezclan para ajustarse a una composición predeterminada.

En la preparación de la composición usando una extrusora, el uso de una extrusora que tiene una o más aberturas de ventilación de desgasificación es preferible. Adicionalmente, es preferible suministrar agua o alcoholes de peso molecular bajo a un lugar arbitrario desde la abertura de ventilación de desgasificación en aproximadamente 0,1 a 10 partes en peso en relación a 100 partes en peso de la resina poliacetálica y desgasificar y eliminar formaldehído y similares generados en el procedimiento de extrusión junto con el agua o los alcoholes de peso molecular bajo desde la abertura de ventilación de desgasificación. Esto hace posible reducir adicionalmente la cantidad de formaldehído generado a partir de la composición de resina poliacetálica y a partir de artículos moldeados de la misma.

Los artículos moldeados formados con la composición de resina poliacetálica de la presente invención generan una cantidad extremadamente pequeña de formaldehído. Específicamente, como la cantidad de generación de formaldehído de acuerdo con el procedimiento de medida descrito en la sección de Ejemplos, 5,0 $\mu\text{g/g}$ o menor es posible por unidad de peso del artículo moldeado, preferentemente 3,0 $\mu\text{g/g}$ o menor es posible y adicionalmente preferentemente 2,0 $\mu\text{g/g}$ o menor es posible. Estos son niveles extremadamente bajos comparados con la cantidad de generación de formaldehído, que está dentro del intervalo de aproximadamente 5 a 20 $\mu\text{g/g}$ por unidad de peso, de artículos moldeados compuestos de una resina poliacetálica ofrecidos comercialmente en general. Adicionalmente, 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 los mismos, o artículos moldeados formados por fundir, amasar y moldear directamente los artículos moldeados recogidos o el producto pulverizado de los mismos son unos con una generación extremadamente pequeña de formaldehído de la misma manera que se describe anteriormente. La cantidad de generación de formaldehído está cerca de los niveles anteriormente descritos.

La composición de resinas poliacetálicas de la presente invención está compuesta de una combinación selectiva de un copolímero poliacetálico especificado y de componentes de mezcla y puede suprimir significativamente la generación de formaldehído por oxidación o por descomposición térmica del copolímero poliacetálico en un moldeado y procesamiento y similares, para permitir que se mejore el ambiente de trabajo. Además, la adherencia de productos descompuestos o aditivos a un molde (depósito de molde) y la exudación de productos o aditivos descompuestos de artículos moldeados puede suprimirse significativamente y así se pueden mejorar diversos problemas en moldeado y procesamiento. Consecuentemente, la composición de resina de la presente invención es útil para moldear diversos artículos por procedimientos de moldeado usuales, por ejemplo, moldeado de inyección, moldeado de extrusión, moldeado por compresión, moldeado por soplado, moldeado al vacío, moldeado de espumación, moldeado por rotación y moldeado por inyección de gas.

Además, la composición de resinas poliacetálicas de la presente invención es excelente también en resistencia a la exposición a la intemperie (luz) debido a la combinación selectiva de un copolímero poliacetálico especificado y componentes de mezcla y puede emplearse para aplicaciones que requieren resistencia a la exposición a la intemperie (luz). Además, dado que un artículo moldeado de la composición resinosa poliacetálica de la presente invención tiene apariencia metálica sin afectar a las propiedades descritas anteriormente, ello puede proporcionar un diseño extremadamente excelente.

La composición de resina de la presente invención no tiene ninguna limitación en el campo de utilización de la misma para artículos moldeados y puede usarse favorablemente para aplicaciones que requieren fuertemente la reducción de la generación de formaldehído, tales como, por ejemplo, partes de automoción, partes eléctricas/electrónicas, partes

de máquinas de precisión, materiales de edificios, partes de tuberías, artículos para uso diario, artículos cosméticos y partes para dispositivos médicos.

Ejemplos

5 En adelante, la presente invención se describirá más específicamente en base a Ejemplos, pero no estará limitada por estos Ejemplos.

En Ejemplos y Ejemplos Comparativos, la cantidad de generación de formaldehído a partir de un artículo moldeado y la resistencia a la exposición a la intemperie (luz) se evaluaron como sigue.

(Cantidad de generación de formaldehído a partir de artículo moldeado)

10 Pellas de composiciones resinosas poliacetálicas preparada en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se secaron por medio de un secador durante 3 horas a 140 °C y después se moldearon en piezas de ensayo tabulares (100 mm x 40 mm x 2 mm) por moldeado de inyección (a temperatura de moldeado de 190 °C). Dos de las piezas de prueba tabulares (el peso total de aproximadamente 22 g se pesó con precisión) se colgaron de la tapa de la botella (volumen: 1 l) hecha de polietileno que contiene 50 ml de agua destilada, que se dejó en una cámara a temperatura constante a una temperatura de 60 °C durante tres horas y después se dejó a temperatura ambiente durante una hora.

15 La cantidad de formaldehído, que se ha generado a partir de las piezas de prueba tabulares y se ha absorbido por agua destilada en la botella hecha de polietileno, se midió cuantitativamente de acuerdo con la norma JIS K0102, 29 (sección de formaldehído) y la cantidad de generación de formaldehído por unidad de peso de la pieza de prueba (µg/g) se calculó.

(Resistencia a la exposición a la intemperie (luz))

20 Después un artículo moldeado tabular (70 mm x 40 mm x 3 mm) se trató durante 330 horas usando Super Xenon Weather Meter XAL-2WL (Suga Test Instruments Co., Ltd) con la condición de la longitud de onda creciente de 320 nm, la intensidad ligera de superficie de muestra de 162 W/m² (intensidad lumínica controlada desde 300 hasta 400 nm), temperatura de panel negro de 89 °C y sin ciclos de luz/oscuridad, se tomó y se sometió a, junto con la observación de la presencia o ausencia de grietas en la superficie con microscopio óptico de 50 aumentos, la medida

25 de cambio en tonalidad (ΔE) y la retención de lustrosidad (%) antes y después del tratamiento por el procedimiento descrito más adelante.

• Cambio en tonalidad (ΔE)

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

$$30 \quad AE = \{(L^*_i - L^*_0)^2 + (a^*_i - a^*_0)^2 + (b^*_i - b^*_0)^2\}^{1/2}$$

donde L*₀, a*₀ y b*₀ representan el valor inicial (L* a*, b*) y L*, a* y b* representan la tonalidad (L*, a*, b*) después de la irradiación.

Un valor más pequeño muestra un cambio menor en la tonalidad.

• Retención de lustrosidad

35 La lustrosidad (ángulo de medición: 60 grados) del artículo moldeado se midió con un medidor de lustre portátil HG-246 elaborado por SUGA TEST INSTRUMENTS para calcular la retención (%) usando la fórmula siguiente:

$$\text{Retención (en \%)} = (\text{lustrosidad inicial}) / (\text{lustrosidad después de la irradiación}) \times 100$$

Un valor más grande muestra una bajada menor del lustre.

Ejemplos 1 a 9 (con el Ejemplo 5 siendo un ejemplo de referencia)

40 Para 100 partes en peso de un copolímero poliacetálico que tiene un indicador de calidad polimérica especificado, se mezclaron un antioxidante basado en fenol impedido, un compuesto de guanamina, un estabilizante de amina impedida, un absorbedor de rayos UV, un éster de ácido graso que consiste en ácido graso y polialquilenglicol, polialquilenglicol y otros compuestos se premezclaron a una proporción como se muestra en la Tabla 1, que después se echó dentro de la abertura de alimentación principal de una extrusora de husillo doble de 30 mm de diámetro que

45 tiene una abertura de ventilación y se fundió y se mezcló (condición de extrusión: L/D = 35, temperatura de extrusión = 200 °C, número de rotación de husillos = 120 rpm, vacío de ventilación = -9332539 pascales (-700 mm de Hg), velocidad de descarga = 18 kg/hora) para preparar una composición en forma de pellas. Adicionalmente, se preparó una composición en forma de pellas mezclando una parte en peso de pigmento de aluminio en relación a 100 partes en peso de esta composición en forma de pellas y echando de nuevo el producto mezclado dentro de la abertura de alimentación principal de la extrusora de husillo doble de 30 mm de diámetro que tiene una abertura de ventilación y se funde y se mezcla (condición de extrusión: L/D = 35, temperatura de extrusión = 200 °C, número de rotación de husillos

50

= 120 rpm, vacío de ventilación = -9332539 pascales (-700 mm de Hg), velocidad de descarga = 18 kg/hora).

Usando esta composición, piezas de prueba tabulares predeterminadas se moldearon con una máquina de moldeo de inyección que tiene una temperatura de cilindro fijada a 190 °C para llevar a cabo la evaluación de la generación de formaldehído a partir del artículo moldeado, resistencia a la exposición a la intemperie (luz) y propiedades de destañado. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Ejemplos comparativos 1 a 5

Para comparación y como se muestra en la Tabla 2, se llevaron a cabo evaluaciones de la misma manera que en los Ejemplos descritos anteriormente cuando se usa estabilizante basado en amina impedida, que no contiene ni estabilizante de amina ni absorbedor de ultravioleta y que usa un polímero en el que el indicador de calidad polimérica no está dentro de la definición de la presente invención. Los resultados de evaluación se muestran en la Tabla 2.

Copolímeros poliacetálicos, antioxidantes basados en fenol impedido, compuestos de guanamina, estabilizantes de amina impedida, absorbedores de UV, pigmentos metálicos, ésteres de ácidos grasos y otros compuestos usados en Ejemplos y en Ejemplos Comparativos son como sigue.

A. Copolímero poliacetático

(a-1): copolímero poliacetático (un copolímero poliacetático en el que la cantidad de un grupo terminal hemiformal que contiene 0,03 % en peso de etileno-bis (oxietileno) bis[3-(3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato) = 0,38 mmol/kg, la cantidad de un grupo formilo terminal = 0,03 mmol/kg, la cantidad de un grupo terminal inestable = 0,15 % en peso, el índice de fusión = 9 g/10 minutos). Usando una máquina de polimerización continua de tipo paleta de husillos gemelos, trioxano, al que se ha incorporado 2,5 % (en el monómero completo) de 1,3-dioxolano con 0,03 % en peso de etileno-bis(oxietileno) bis[3-(3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato relativo al monómero total (trioxano + 1,3-dioxolano) se añadió, se suministró de forma continua y se llevó a cabo polimerización usando trifluoruro de boro como un catalizador (concentración de catalizador: 2×10^{-3} mol en %) suministrado a la misma proporción al mismo tiempo. Mientras tanto, la concentración de impurezas en el monómero usado en ese momento fue de 3×10^{-3} mol en % para agua, 1×10^{-3} mol en % para metanol y 1×10^{-3} mol % para ácido fórmico.

Al polímero descargado desde la abertura de descarga de la máquina de polimerización, se añadió una solución acuosa que contiene 1000 ppm de trietilamina justo después de la descarga, que se sometió a mezcla y pulverización y a agitación al mismo tiempo. Subsiguientemente, la centrifugación y el secado se llevaron a cabo para obtener un polímero en el que el catalizador se ha desactivado.

El polímero se suministró a la extrusora de husillos gemelos que tiene una abertura de ventilación para fundirse y amasarse a una temperatura de resina de aproximadamente 220 °C para eliminar terminales inestables mientras se llevó a cabo desgasificación en la abertura de ventilación, para obtener de este modo un polímero con forma de pellas.

A continuación, usando un recipiente sellado herméticamente a presión aislante de calor, mientras el polímero en forma de pellas se está suministrando continuamente desde la parte superior del recipiente y una solución acuosa de trietilemina a 500 ppm en % se está suministrando a 135 °C desde la parte inferior, se llevó a cabo el tratamiento durante 8 horas. Después, se llevan a cabo la centrifugación y el secado para dar un polímero deseado.

(a-2): copolímero poliacetático (un copolímero poliacetático en el que la cantidad de un grupo terminal hemiformal conteniendo 0,04 % en peso de pentaeritritol tetraquis [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 fusión = 9 g/10 minuto)

Usando una máquina de polimerización continua de tipo paleta de husillos gemelos, trioxano, al que se ha incorporado 2,5 % (en el monómero completo) de 1,3-dioxolano con 0,04 % en peso de pentaeritritol tetraquis [3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] relativo al monómero total (trioxano + 1,3-dioxolano) se añadió, se suministró de forma continua y se llevó a cabo polimerización usando trifluoruro de boro como un catalizador (concentración de catalizador: 2×10^{-3} mol %) suministrado a la misma parte al mismo tiempo.

Al polímero descargado desde la abertura de descarga de la máquina de polimerización, se añadió una solución acuosa que contiene 1000 ppm de trietilamina justo después de la descarga, que se sometió a mezcla y pulverización y al mismo tiempo, a tratamiento de agitación. Subsiguientemente, la centrifugación y el secado se llevaron a cabo para obtener de este modo un polímero en el que el catalizador se ha desactivado.

El polímero se suministró a la extrusora de husillos gemelos que tiene una abertura de ventilación para fundirse y amasarse a una temperatura de resina de aproximadamente 220 °C para eliminar terminales inestables mientras se llevó a cabo desgasificación en la abertura de ventilación, para obtener de este modo un polímero con forma de pellas. Después, se llevaron a cabo la centrifugación y el secado para obtener de este modo un polímero deseado.

Por ahora, las cantidades del grupo terminal hemiformal y del grupo terminal formilo del copolímero poliacetático son los valores (mmol/kg) obtenidos llevando a cabo la medida de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento

JP-A 2001-11143 con un aparato de tipo AVANCE400 FT-NMR elaborado por Bruker.

- 5 Además, la cantidad de grupo terminal inestable se obtuvo como sigue. Se puso 1 g del copolímero poliacetálico en un recipiente cerrado herméticamente a presión con 100 ml de una solución acuosa de metanol al 50 % (en % en volumen) conteniendo 0,5 % (en % en volumen) de hidróxido de amonio y se trató con calor durante 45 minutos a 180 °C, lo que después se enfrió y se abrió. Subsiguientemente, la cantidad de formaldehído descompuesta y disuelta en la solución obtenida se midió cuantitativamente y el valor se representó en % en peso en relación al copolímero poliacetálico.

Además, el índice de fusión anteriormente descrito es un valor (g/10 minutos) obtenido en la condición de 190 °C y 2160 g de acuerdo con la norma ASTM-D1238.

10 B. Antioxidante basado en fenol impedido

(b-1): etileno-bis(oxietileno)bis-[3-(3-(5-t-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato) (IRGANOX 245)

(b-2): pentaeritritol

tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] (IRGANOX1010)

C. Compuestos de guanamina

- 15 (c-1) : benzoguanamina

(c-2) : melamina

D. Estabilizante de amina impedida

El estabilizante de amina impedida en el que el nitrógeno en el derivado de piperidina que tiene un grupo sometido a impedimento estérico es ternario

- 20 (d-1): producto de condensación de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol y tetrametil-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaespíro [5,5]-undecano)-dietanol (ADEKASTAB LA-63P)

(d-2)

El estabilizante de amina impedida en el que el nitrógeno en un derivado de piperidina que tiene un grupo sometido a impedimento estérico es secundario **(Ejemplo de Referencia)**

- 25 (d-3) : bis (2,2, 6, 6-tetrametil-4-piperidil) sebacato (TINUVIN 770DF)

E. Absorbedor de UV

(e-1): 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletíl)fenol (TINUVIN 234)

F. Pigmento metálico

(f-1): Polvo de aluminio dispersado en polietileno (aluminio al 70 % en peso/polietileno al 30 % en peso)

30 G. Éster de ácido graso elaborado de ácido graso y polialquilenglicol

(g-1): éster de ácido monoesteárico de polietilenglicol (grado de polimerización promedio de polietilenglicol: 90) (nonion S-40)

H. Otros

(h-1): 12-hidroxiestearato de calcio

- 35 **(h-2): bisestearilamida de etileno**

Tabla 1

		Ejemplos									
		1	2	5*	3	4	6	7	8	9	
(A) Copolímero poliacetalico	Clases	a-1	a-1	a.1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	
	Partes en peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
(B) Antioxidante basado en fenol impedido	Clases	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-1	
	Partes en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
(C) Compuesto de guanina	Clases	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-2	c-1	
	Partes en peso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
(D) Estabilizante de amina impedida	Clases	d-1	d-1	d-2	d-1	d-1	d-1	d-1	d-1	d-1	
	Partes en peso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
(E) Absorbador ultravioleta	Clases	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	
	Partes en peso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
(F) Pigmento metálico	Clases	f-1	f-1	f-1	f-1	f-1	f-1	f-1	f-1	f-1	
	Partes en peso	5	12	5	5	12	5	12	5	5	
(G) Éster de ácido graso	Clases				g-1	g-1	g-1	g-1	g-1	g-1	
	Partes en peso				0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
(H) Otros	Clases						h-1/h-2	h-1/h-2	h-1/h-2	h-1/h-2	
	Partes en peso						0,1/0,2	0,1/0,2	0,1/0,2	0,1/0,2	
Cantidad de generación de formaldehído (µg/g)		2,7	2,9	3,5	2,0	2,2	1,5	1,7	2,8	2,0	

(continuación)

		Ejemplos								
		1	2	5*	3	4	6	7	8	9
Presencia o ausencia de grietas		Vagamente observadas	Vagamente observadas	Vagamente observadas	No existencia	No existencia	No existencia	No existencia	No existencia	No existencia
ΔE		0,5	0,7	0,5	0,5	0,8	0,8	0,7	0,4	0,6
Retención de lustrosidad (%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
*Ejemplo de Referencia										

Tabla 2

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
(A) Copolímero poliacetálico	Clases	a-1	a-1	a-2	a-1	a-2
	Partes en peso	100	100	100	100	100
(B) Antioxidante basado en fenol impedido	Clases	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2
	Partes en peso	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
(C) Compuesto de guanina	Clases		c-1	c-1	c-1	c-1
	Partes en peso		0,5	0,5	0,5	0,5
(D) Estabilizador de amina impedida	Clases	d-1		d-5		d-1
	Partes en peso	0,5		0,5		0,5
(E) Absorbedor ultravioleta	Clases	e-1		e-1		e-1
	Partes en peso	0,5		0,5		0,5
(F) Pigmento metálico	Clases	f-1	f-1	f-1	f-1	f-1
	Partes en peso	5	5	5	5	5
(G) Éster de ácido graso	Clases				g-1	g-1
	Partes en peso				0,5	0,5
(H) Otros	Clases				h-1/h-2	h-1/h-2
	Partes en peso				0,1/0,2	0,1/0,2
Cantidad de generación de formaldehído (µg/g)		5,3	1,7	6,0	1,0	5,1
Presencia o ausencia de grietas		No existencia	Observadas en general	Vagamente observadas	Observadas en general	No existencia
ΔE^*		0,3	2,0	0,6	2,1	0,5
Retención de lustrosidad (%)		100	62	100	60	100

Como está claro a partir de las Tablas 1 a 2, cuando las composiciones poliacetálicas de los Ejemplos se usan, el artículo moldeado genera una cantidad extremadamente pequeña de formaldehído y además tiene una excelente resistencia a la exposición a la intemperie (luz), cuando se compara con Ejemplos Comparativos y el Ejemplo de Referencia. Consecuentemente, la composición poliacetálica de la presente invención puede usarse favorablemente para diversos artículos moldeados requiriendo propiedades de VOC bajas y resistencia a la exposición a la intemperie (luz), por ejemplo, artículos moldeados para materiales de construcción y mobiliario interior de coches.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina poliacetálica, que comprende:

(A) 100 partes en peso de un copolímero poliacetálico que contiene 1,0 mmol/kg o menos de un grupo terminal hemiformal, 2,0 mmol/kg o menos de un grupo terminal formilo, 0,5 % en peso o menos de un grupo terminal inestable,

(B) 0,03 a 0,30 partes en peso de un antioxidante basado en fenol impedido,

(C) 0,01 a 1 partes en peso de un compuesto de guanamina,

(D) 0,2 a 1 partes en peso de un estabilizante basado en amina impedida, que es un derivado de piperidina que tiene un grupo estéricamente impedido y el nitrógeno que forma la amina cíclica del mismo es nitrógeno terciario,

(E) 0,1 a 1 partes en peso de un absorbedor de UV y

(F) 1 a 20 partes en peso de un polvo de aluminio como pigmento metálico.

2. La composición de resina poliacetálica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el (D) estabilizante basado en amina impedida es seleccionado del grupo que consiste en tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)1,2,3,4-butano tetracarboxilato; un condensado 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-tetraoxaespиро[5,5]-undecano)-dietanol; y un polímero de succinato de dimetilo y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina etanol.

3. La composición de resina poliacetálica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el (E) absorbedor de UV está seleccionado del grupo que consiste en 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol y oxalato de N-(2-etilfenil)-N'-(2-etoxi-fenil)diamida.

4. La composición de resina poliacetálica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente (G) 0,01 a 5,0 partes en peso de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un éster de ácido graso y un polialquilenglicol en relación a 100 partes en peso del copolímero poliacetálico (A).