

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 273**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/56** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08K 7/14** (2006.01)

**C08J 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2011 PCT/EP2011/067992**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12049293**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2011 E 11769886 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2652001**

54 Título: **Polioximetileno reforzado acoplado a fibra de vidrio**

30 Prioridad:

**14.10.2010 EP 10187614**

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

**30.04.2019**

73 Titular/es:

**CELANESE SALES GERMANY GMBH (100.0%)  
Am Unisys-Park 1  
65843 Sulzbach, DE**

72 Inventor/es:

**MARKGRAF, KIRSTEN y  
LARSON, LOWELL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 711 273 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Polioximetileno reforzado acoplado a fibra de vidrio

5 La presente invención se refiere a una composición de moldeo, un proceso para la fabricación de dicha composición de moldeo, partes moldeadas que se pueden obtener a partir de ella, así como el uso de la composición de moldeo para la fabricación de partes moldeadas usadas en la industria de la automoción, para carcasas, fiadores, sistemas de bobinado de ventanas, sistemas de limpiaparabrisas, sistemas de techo corredizo, ajustes de asientos, palancas, engranajes, pinzas, carcasas de pivote, brazos de limpiaparabrisas, soportes o carriles para asiento.

10 Las propiedades mecánicas superiores de las composiciones de moldeo de polioximetileno (POM) son el motivo de su uso en numerosas aplicaciones. Para mejorar sus propiedades, los homo y copolímeros de polioximetileno se proporcionan con aditivos para adaptar las propiedades a la aplicación, por ejemplo, al usar fibras de refuerzo.

El efecto de estos aditivos sobre las propiedades de la composición de moldeo se ve afectado por el acoplamiento del aditivo a la matriz de plásticos. Los intentos de acoplar fibras de vidrio a una matriz de polioximetileno se conocen en la técnica.

15 El documento DE 2162345 divulga una composición termoplástica que comprende un polioximetileno, un agente acoplador de isocianato y fibras de vidrio de refuerzo en donde las fibras de vidrio se encolan con compuestos de aminoalquilsilano. El agente acoplador de diisocianato se usa para mejorar la compatibilidad de la matriz de polioximetileno con las fibras de refuerzo.

20 Los agentes acopladores de isocianato son muy reactivos con grupos nucleófilos tales como grupos OH o NH<sub>2</sub>. Por lo tanto, el uso de aditivos adicionales para reforzar las composiciones de polioximetileno que comprenden agentes acopladores basados en isocianatos es limitado.

25 El documento US 2005/0107513 intenta evitar estos problemas y usa un catalizador que cataliza la reacción química entre el polímero de matriz de poliacetil y la superficie del aditivo, es decir, la fibra de vidrio. Por lo tanto, se evita el uso de un agente acoplador. Sin embargo, los agentes acopladores tales como isocianatos son muy eficaces y contribuyen a las propiedades mecánicas de las composiciones de polioximetileno reforzadas con fibra. Por otro lado, se creía que se evitaban aditivos sensibles que pueden hacer reacción con los agentes acopladores. En consecuencia, no se han usado aditivos que reducen la emisión de formaldehído en la técnica anterior para las composiciones de moldeo de polioximetileno reforzadas con fibras debido a la presencia de agentes acopladores de isocianato muy reactivos.

30 El documento EP 1 630 198 A1 describe una composición que contiene una resina de poliacetil que tiene una cantidad relativamente baja de grupos hidroxilo en combinación con una resina de poliacetil que tiene una cantidad más alta de grupos hidroxilo terminales. El documento EP 1 630 198 A1 establece que si la resina de poliacetil que tiene cantidades más altas de grupos hidroxilo está presente en cantidades mayores, la composición será completamente inadecuada para su fin previsto porque carecerá de todas las propiedades mecánicas sustanciales.

35 El documento WO 2010/035351 se refiere a una composición de resina de poliacetil que comprende una carga inorgánica basada en vidrio, tal como ácido bórico, que tiene propiedades mecánicas particulares y es resistente al agua caliente.

40 El POM también se ha usado para producir materiales compuestos de POM y fibra de vidrio larga. El POM estándar ha exhibido la misma escasa adhesión a la fibra de vidrio larga que la observada con fibra de vidrio corta. Un modo de superar los problemas de adhesión es usar un catalizador de bromuro de etiltrifenilfosfonio para promover la adhesión del POM estándar a la fibra de vidrio larga, según se describe en las patentes EP-B1-1483333 y US-B2-7169887. La tecnología de catalizador mejora la resistencia mecánica de los materiales compuestos de POM / fibra de vidrio larga, en comparación con los materiales compuestos de POM / fibra de vidrio larga estándares, pero el producto todavía no tiene suficiente resistencia a la tracción para algunas aplicaciones tales como carriles para asientos de automóviles que requieren buena resistencia a la tracción y buena fatiga a la flexión y comportamiento de deformación.

45 El objeto de la presente invención es suministrar una composición de polioximetileno reforzada con fibra que demuestra propiedades mecánicas mejoras mientras tiene bajas emisiones de formaldehído.

50 Un objeto adicional de la invención es suministrar composiciones de polioximetileno reforzadas con fibra que exhiben una resistencia a la tracción excelente mientras tienen buena fatiga a la flexión y comportamiento de deformación.

55 Se ha hallado de manera sorprendente que las composiciones reforzadas con fibra que comprenden al menos un polioximetileno con una cantidad alta de grupos hidroxilo, al menos un agente acoplador, al menos una fibra de refuerzo y opcionalmente al menos un captor de formaldehído conducen a una composición de moldeo que tiene excelentes propiedades mecánicas y bajas emisiones de formaldehído que se requieren para muchas aplicaciones, especialmente en la industria de la automoción y debido a aspectos ambientales. Además, las composiciones

exhiben una resistencia a la tracción excelente mientras tienen buena fatiga a la flexión y comportamiento de deformación, en particular a temperaturas más altas.

Una realización de la presente invención es una composición de moldeo según se define en la reivindicación 1.

#### Componente (A)

5 La composición de moldeo según la presente invención comprende al menos un polioximetileno (A) de la reivindicación 1 (denominado también de aquí en adelante «componente (A)»). El componente (A) de la composición de moldeo según la invención es un homo o copolímero de polioximetileno. Preferiblemente, el polioximetileno (A) tiene un contenido alto de grupos hidroxilo terminales y, más preferiblemente, no contiene constituyentes de bajo peso molecular o solo una pequeña proporción de estos. El polioximetileno (A) preferiblemente tiene grupos hidroxilo terminales, por ejemplo, grupos hidroxietileno (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH) y grupos hemiacetal (-OCH<sub>2</sub>-OH). Al menos 25 %, preferiblemente, al menos 50 %, más preferiblemente, al menos 75 % de los grupos terminales del polioximetileno (A) son grupos hidroxilo, especialmente, grupos hidroxietileno.

10 Se prefiere que el contenido de grupos terminales grupos hidroxilo sea especialmente al menos 80 %, en base a todos los grupos terminales. Dentro del significado de la presente invención, el término «todos los grupos terminales» se debe entender que significa todos los grupos terminales y, si están presentes, todos los grupos terminales laterales.

Además de los grupos hidroxilo terminales, el POM también puede tener otros grupos terminales habituales para estos polímeros. Los ejemplos de estos son grupos alcoxi, grupos formiato, grupos acetato o grupos aldehído. Según una realización preferida de la presente invención, el polioximetileno (A) es un homo o copolímero que comprende al menos 50 %mol., preferiblemente, al menos 75 %mol., más preferiblemente, al menos 90 %mol. y, lo más preferiblemente, al menos 95 %mol. de unidades de repetición -CH<sub>2</sub>O-.

20 Se ha hallado que se pueden obtener composiciones de moldeo que demuestran una resistencia a impactos extremadamente alta con un polioximetileno (A) que tiene constituyentes de bajo peso molecular, que tiene pesos moleculares por debajo de 10 000 Dalton en menos de 15 % en peso, preferiblemente, menos de 10 % en peso, más preferiblemente, menos de 7 % en peso y, lo más preferiblemente, menos de 5 % en peso, en base a la masa total del polioximetileno.

25 Los «polímeros de POM» que se pueden usar como polioximetileno (A) generalmente tiene un índice de volumen fundido MVR (por sus siglas en inglés) menor que 50 cm<sup>3</sup>/10 min, preferiblemente, que varía de 1 a 50 cm<sup>3</sup>/10 min, además preferiblemente, que varía de 1 a 20 cm<sup>3</sup>/10 min, más preferiblemente, que varía de 2 a 15 cm<sup>3</sup>/10 min y, especialmente, que varía de 4 a 13 cm<sup>3</sup>/10 min, determinado según la ISO 1133 a 190 °C y 2,16 kg.

30 Sin embargo, dependiendo de la aplicación de la composición de moldeo y la naturaleza y estructura de las fibras de refuerzo en la composición de moldeo se puede desear un índice de volumen fundido MVR más alta. Según una realización alternativa de la presente invención, el polioximetileno (A) tiene un MVR de más de 35 cm<sup>3</sup>/10 min, preferiblemente, que varía de 40 a 100 cm<sup>3</sup>/10 min, especialmente, que varía de 55 a 90 cm<sup>3</sup>/10 min, determinado según la ISO 1133 a 190 °C y 2,16 kg. Además, se mejora la impregnación de las fibras largas.

35 Preferiblemente, el polioximetileno (A) tiene un contenido de grupos hidroxilo terminales de al menos 16 mmol/kg, preferiblemente, al menos 18 mmol/kg, más preferiblemente, que varía de 15 a 50 mmol/kg y, lo más preferiblemente, que varía de 18 a 40 mmol/kg, especialmente, que varía de 20 a 30 mmol/kg.

40 Sin embargo, dependiendo de la aplicación de la composición de moldeo y la naturaleza y estructura de las fibras de refuerzo en la composición de moldeo se puede desear un contenido de grupos hidroxilo terminales más alto. Según una realización alternativa de la presente invención, el polioximetileno (A) tiene un contenido de grupos hidroxilo terminales de al menos 40 mmol/kg, preferiblemente, al menos 55 mmol/kg, más preferiblemente, que varía de 60 a 95 mmol/kg y, lo más preferiblemente, que varía de 70 a 90 mmol/kg, especialmente, que varía de 80 a 85 mmol/kg. Se ha hallado que especialmente el rendimiento mecánico de composiciones reforzadas con fibras largas se puede mejorar mediante el uso de un polioximetileno con un contenido más alto de grupos hidroxilo terminales. Además, se mejora la impregnación de las fibras largas.

45 El contenido de grupos hidroxilo terminales se puede determinar según se describe en K. Kawaguchi, E. Masuda, Y. Tajima, Journal of Applied Polymer Science, tomo 107, 667-673 (2008).

50 La preparación del polioximetileno (A) se puede llevar a cabo mediante polimerización de monómeros formadores de polioximetileno, tales como trioxano o una mezcla de trioxano y dioxolano, en presencia de etilenglicol como un regulador del peso molecular. La polimerización se puede llevar a cabo como polimerización por precipitación o, en particular, en la fusión. Los iniciadores que se pueden usar son los compuestos que se conocen de por sí, tales como ácido trifluorometano sulfónico, estos se agregan preferiblemente como disolución en etilenglicol al monómero. El procedimiento y la terminación de la polimerización y el procesamiento del producto obtenido se pueden llevar a cabo según procesos conocidos de por sí. Mediante una elección adecuada de los parámetros de polimerización, tales como duración de la polimerización o cantidad de regulador de peso molecular, se puede ajustar el peso

5 molecular y, por lo tanto, el valor MVR del polímero resultante. Los criterios para la elección en este sentido son conocidos para el experto en la técnica. El procedimiento descrito anteriormente para la polimerización conduce, como regla, a polímeros que tienen proporciones comparativamente pequeñas de constituyentes de bajo peso molecular. Si se deseara o requiriese una reducción adicional en el contenido de constituyentes de bajo peso molecular, esto se puede llevar a cabo al separar las fracciones de bajo peso molecular del polímero después de la desactivación y la degradación de las fracciones inestables después del tratamiento con un disolvente prático básico.

Esto podría ser una precipitación fraccional a partir de una disolución del polímero estabilizado, donde se obtienen fracciones del polímero de diferente distribución de peso molecular.

10 También se da preferencia al polioximetileno (A) que también se puede obtener al polimerizar monómeros formadores de polioximetileno en presencia de ácidos heteropoli.

15 En una realización, se puede producir un polímero de polioximetileno con grupos hidroxilo terminales usando un proceso de polimerización catiónica y posteriormente hidrólisis de la disolución para retirar cualesquiera grupos terminales inestables. Durante la polimerización catiónica, se puede usar un glicol, tal como etilenglicol como agente de terminación de la cadena. La polimerización catiónica resulta en una distribución del peso molecular bimodal que contiene constituyentes de bajo peso molecular. En una realización, los constituyentes de bajo peso molecular se pueden reducir significativamente al llevar al cabo la polimerización usando un ácido heteropoli tal como ácido fosfotúngstico como el catalizador. Cuando se usa un ácido heteropoli como catalizador, por ejemplo, la cantidad de constituyentes de bajo peso molecular puede ser menor que 2 % en peso.

20 El ácido heteropoli es un término genérico para poliácidos formados mediante la condensación de diferentes tipos de ácidos oxo a través de deshidratación y contiene un ion complejo mono o polinuclear en donde hay un elemento hetero presente en el centro y los residuos de ácido oxo se condensan a través de átomos de oxígeno. Dicho ácido heteropoli se representa mediante la fórmula:



25 en donde

M representa un elemento seleccionado del grupo que consiste en P, Si, Ge, Sn, As, Sb, U, Mn, Re, Cu, Ni, Ti, Co, Fe, Cr, Th y Ce,

M' representa un elemento seleccionado del grupo que consiste en W, Mo, V y Nb,

m es 1 a 10,

30 n es 6 a 40,

z es 10 a 100,

x es un número entero de 1 o mayor, y

y es 0 a 50.

35 El elemento central (M) en la fórmula descrita anteriormente puede estar compuesto por uno o más tipos de elementos seleccionados de P y Si y el elemento coordinado (M') está compuesto por al menos un elemento seleccionado de W, Mo y V, particularmente W o Mo.

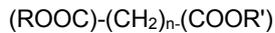
40 Se seleccionan ejemplos específicos de ácidos heteropoli del grupo que consiste en ácido fosfomolibdico, fosfotúngstico, ácido fosfomolibdotúngstico, ácido fosfomolibdovanádico, ácido fosfomolibdotungstovanádico, ácido fosfotungstovanádico, ácido silicotúngstico, ácido silicomolibdico, ácido silicomolibdotúngstico, ácido silicomolibdotungstovanádico y sales ácidas de estos.

Se han logrado excelentes resultados con ácidos heteropoli seleccionados de ácido 12- molibdofosfórico ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ) y ácido 12-tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) y mezclas de estos.

45 El ácido heteropoli se puede disolver en un éster de alquilo de un ácido carboxílico polibásico. Se ha hallado que los ésteres de alquilo de ácido carboxílico polibásico son eficaces para disolver los ácidos heteropoli o sales de estos a temperatura ambiente (25 °C).

El éster de alquilo de ácido carboxílico polibásico se puede separar fácilmente de la corriente de producción dado que no se forman mezclas azeotrópicas. Además, el éster de alquilo de ácido carboxílico polibásico usado para disolver el ácido heteropoli o una sal ácida de este satisface los aspectos de seguridad y los aspectos ambientales y, además, es inerte en las condiciones de fabricación de polímeros de oximetileno.

Preferiblemente, el éster de alquilo de un ácido carboxílico polibásico es un éster de alquilo de un ácido dicarboxílico alifático de fórmula:

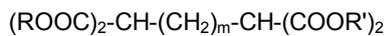


en donde

5 n es un número entero de 2 a 12, preferiblemente 3 a 6 y

R y R' representan independientemente entre sí un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente, seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc.-butilo.

10 En una realización, el ácido carboxílico polibásico comprende el éster de dimetilo o dietilo de la fórmula mencionada anteriormente, tal como un adipato de dimetilo (DMA, por sus siglas en inglés). El éster de alquilo de ácido carboxílico polibásico también se puede representar mediante la siguiente fórmula:



en donde

m es un número entero de 0 a 10, preferiblemente 2 a 4 y

15 R y R' son independientemente entre sí un grupo alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente, seleccionados del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc.-butilo.

Los componentes particularmente preferidos que se pueden usar para disolver el ácido heteropoli según la fórmula mencionada anteriormente son éster de tetraetilo de ácido butantetracarboxílico o éster de tetrametilo de ácido butantetracarboxílico.

20 Los ejemplos específicos del éster de alquilo de un ácido carboxílico polibásico se seleccionan del grupo que consiste en ácido dimetil glutárico, ácido dimetil adípico, ácido dimetil pimélico, ácido dimetil subérico, ácido dietil glutárico, ácido dietil adípico, ácido dietil pimélico, ácido dietil subérico, ácido dimetil ftálico, ácido dimetil isoftálico, ácido dimetil tereftálico, ácido dietil ftálico, ácido dietil isoftálico, ácido dietil tereftálico, tetratmetiléster de ácido butano tetracarboxílico y tetraetiléster de ácido butano tetracarboxílico, así como mezclas de estos. Otros ejemplos incluyen dimetilisoftalato, dietilisoftalato, dimetiltereftalato o dietiltereftalato.

25 Preferiblemente, el ácido heteropoli se disuelve en el éster de alquilo de ácido carboxílico polibásico en una cantidad menor que 5 por ciento en peso, preferiblemente, en una cantidad que varía de 0,01 a 5 por ciento en peso, en donde el peso se basa en la disolución entera.

30 Según se mencionó antes, el término polioximetilenos comprende homopolímeros de formaldehído o sus oligómeros cíclicos, tales como trioxano o 1,3,5,7-tetraoxaciclooctano, y copolímeros correspondientes. Por ejemplo, los siguientes componentes se pueden usar en el proceso de polimerización: etilenoóxido, 1,2-propilenoóxido, 1,2-butilenoóxido, 1,3-butilenoóxido, 1,3-dioxano, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxepano y 1,3,6-trioxocano como éteres cíclicos, así como oligo o poliformales lineales, como polidioxolano o polidioxepano.

35 Además, se pueden usar polioximetilenos funcionalizados que se preparan mediante la copolimerización de trioxano y el formal de trimetilolpropano (éster), de trioxano y el alfa, alfa y los alfa, beta-isómeros de gliceril formal (éster) o de trioxano y el formal de 1,2,6-hexantriol (éster) como polioximetileno (A).

Dichos homo o copolímeros de POM son conocidos de por sí para el experto en la técnica y se describen en la literatura.

40 La composición de moldeo de la presente invención preferiblemente comprende polioximetileno (A) en una cantidad de hasta 95 % en peso (% p.), preferiblemente, que varía de 40 a 90 % en peso, más preferiblemente, que varía de 55 a 85 % en peso, en donde el peso se basa en el peso total de la composición de moldeo.

Componente (B)

Como componente adicional, la composición de moldeo de la presente invención comprende al menos un agente acoplador (B).

45 El agente acoplador proporciona una ligadura entre el polioximetileno (A) y la fibra de refuerzo y/o el material de encolado con que se recubre la fibra de refuerzo (C). En principio, se puede usar cualquier agente acoplador que es capaz de hacer reacción con grupos nucleófilos tales como -OH o -NH<sub>2</sub>.

El agente acoplador mejora la compatibilidad de las fibras de refuerzo (C) con la matriz polimérica. Un agente acoplador (B) adecuado es un poliisocianato, preferiblemente, diisocianato orgánico, más preferiblemente, un

poliisocianato seleccionado del grupo que consiste en diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos y mezclas de estos.

Se prefieren agentes acopladores polifuncionales, tales como agentes trifuncionales o bifuncionales.

Preferiblemente, el poliisocianato es un diisocianato o un triisocianato que se selecciona más preferiblemente de diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetano (MDI, por sus siglas en inglés); diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI, por sus siglas en inglés); diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés); MDI polimérico; diisocianato de 4,4'-difenilmetano líquido modificado con carbodiimida; diisocianato de para-fenileno (PPDI, por sus siglas en inglés); diisocianato de meta-fenileno (MPDI, por sus siglas en inglés); trifenil metano-4,4'- y trifenil metano-4,4"-triisocianato; naftileno-1,5-diisocianato; diisocianato de 2,4'-, 4,4'- y 2,2-bifenilo; poliisocianato de polifenileno polimetileno (PMDI, por sus siglas en inglés) (también conocido como PMDI polimérico); mezclas de MDI y PMDI; mezclas de PMDI y TDI; diisocianato de etileno; propileno-1,2-diisocianato; diisocianato de trimetileno; diisocianato de butilenos; diisocianato de bitolileno; diisocianato de tolidinea; tetrametilen-1,2-diisocianato; tetrametileno-1,3-diisocianato; tetra metileno-1,4-diisocianato; diisocianato de pentametileno; diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI, por sus siglas en inglés); diisocianato de octametileno; diisocianato de decametileno; diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno; diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno; dodecano-1,12-diisocianato; diisocianato de dicitclohexilmetano; ciclobutano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,2-diisocianato; ciclohexano-1,3-diisocianato; ciclohexano-1,4-diisocianato; diisocianato de dietilideno; diisocianato de metilciclohexileno (HTDI, por sus siglas en inglés); diisocianato de 2,4-metilciclohexano; diisocianato de 2,6-metilciclohexano; diisocianato de 4,4'-dicitclohexilo; diisocianato de 2,4'-dicitclohexilo; triisocianato de 1,3,5-ciclohexano; isocianato de isocianatometilciclohexano; 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano; isocianato de isocianatoetilciclohexano; diisocianato de bis(isocianatometil)-ciclohexano; 4,4'-bis(isocianatometil) dicitclohexano; 2,4'-bis(isocianatometil) dicitclohexano; diisocianato de isoforona (IPDI, por sus siglas en inglés); diisocianato de dimerilo, dodecano-1,12-diisocianato, diisocianato de 1,10- decametileno, ciclohexileno-1,2-diisocianato, diisocianato de 1,10-decametileno, 1-clorobenceno-2,4-diisocianato, diisocianato de furfurilideno, diisocianato de 2,4,4-trimetil hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,3-ciclohexano, diisocianato de 1,3-ciclobutano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato), 4,4'-metilenobis(fenil isocianato), diisocianato de 1-metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,6-ciclohexano, 1,3-bis (isocianato-metil)ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetra-metilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-tetra-trimetilhexano, trans-ciclohexano-1,4-diisocianato, isocianato de 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclo-hexilo, 1-isocianato-3,3,5-trimetil- 5-isocianatometilciclohexano, isocianato de ciclo-hexilo, dicitclohexilmetano 4,4'-diisocianato, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de m-xilileno, diisocianato de m-tetrametilxilileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de p,p'-bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-difenil-4,4'-bifenileno, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-bifenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-tetrahidronaftaleno, diisocianato de metaxileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4-clorofenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de p,p'-difenilmetano, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, 2,2-difenilpropano-4,4'-diisocianato, diisocianato de 4,4'-toluidina, diisocianato de dianidina, diisocianato de 4,4'-difenil éter, diisocianato de 1,3-xilileno, diisocianato de 1,4-naftileno, azobenceno-4,4'-diisocianato, difenil sulfona-4,4'-diisocianato, o mezclas de estos.

Se prefieren especialmente los poliisocianatos aromáticos, tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI).

La composición de moldeo de la presente invención comprende el agente acoplador (B) en una cantidad que varía de 0,1 a 5 % en peso, más preferiblemente, que varía de 0,2 a 3 % en peso y, lo más preferiblemente, que varía de 0,3 a 1,5 % en peso, en donde el peso se basa en el peso total de la composición.

Componente (C)

Un componente adicional de la composición de la presente invención es al menos una fibra de refuerzo (C).

Las fibras de refuerzo que se pueden usar de manera ventajosa son fibras de minerales, tales como fibras de vidrio, fibras de polímero, en particular fibras de módulo alto orgánicas, tales como fibras aramida o fibras metálicas, tales como fibras de acero o fibras de carbono o fibras naturales, fibras de recursos renovables.

Estas fibras pueden estar en forma modificada o no modificada, p. ej., proporcionadas con un encolado o tratadas químicamente, para mejorar la adhesión al plástico. Se prefieren particularmente las fibras de vidrio.

Las fibras de vidrio se proporcionan con un encolado para proteger la fibra de vidrio, para alisar la fibra, pero también para mejorar la adhesión entre la fibra y el material de matriz. Un encolado normalmente comprende silanos, agentes formadores de película, lubricantes, agentes humectantes, agentes adhesivos, opcionalmente, agentes antiestáticos y plastificantes, emulsionantes y, opcionalmente, aditivos adicionales.

Los ejemplos de silanos específicos son aminosilanos, p. ej., 3-trimetoxisililpropilamina, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxi-silano, N-(3-trimetoxisilanilpropil)etano-1,2-diamina, 3-(2-aminoetil-amino)propiltrimetoxisilano, N-[3-(trimetoxisilil)propil]-1,2-etano-diamina.

Los agentes formadores de película son, por ejemplo, polivinilacetatos, poliésteres y poliuretanos. Los encolados basados en poliuretanos se pueden usar de manera ventajosa.

Las fibras de refuerzo se pueden incorporar en la matriz de polioximetileno, por ejemplo, en un extrusor o amasador. Sin embargo, las fibras de refuerzo también pueden, de manera ventajosa, tomar la forma de fibras de filamento continuo envueltas o impregnadas con la composición de moldeo de polioximetileno en un proceso adecuado para este fin, y después procesarse o enrollarse en la forma de una hebra continua, o cortarse en la longitud de un gránulo deseada de manera que las longitudes de la fibra y las longitudes del gránulo sean idénticas. Un ejemplo de un proceso particularmente adecuado para este fin es el proceso de extrusión inversa.

Según la invención, la composición de moldeo de polioximetileno reforzada con fibras largas puede ser un manojo de fibras de vidrio que se ha envuelto con una o más capas del polímero de matriz de polioximetileno de tal manera que las fibras no se han impregnado y la mezcla de las fibras y el polímero de matriz de poliacetato no se lleva a cabo hasta que se produce el procesamiento, por ejemplo, moldeo por inyección. Sin embargo, de manera ventajosa, las fibras se han impregnado con el polímero de matriz de poliacetato.

Según una realización preferida, la composición de moldeo de la presente invención comprende al menos una fibra de refuerzo que es una fibra de mineral, preferiblemente, una fibra de vidrio, más preferiblemente, una fibra de vidrio recubierta o impregnada. Las fibras de vidrio que son adecuadas para la composición de moldeo de la presente invención están disponibles en el mercado, p. ej., Johns Manville, ThermoFlow® Chopped Strand 753, OCV Chopped Strand 408 A, Nippon Electric Glass Co. (NEG) Chopped Strand T-651.

Las fibras de refuerzo están preferiblemente presentes en la composición de moldeo de la presente invención en una cantidad que varía de 5 a 50 %p., preferiblemente, 7 a 45 %p. y, especialmente, preferiblemente, de 10 a 40 %p., en donde el peso se basa en el peso total de la composición.

Se ha hallado de manera sorprendente que las composiciones de moldeo reforzadas con fibras largas exhiben propiedades mecánicas incluso mejores en comparación con composiciones reforzadas con fibras cortas. Además, las composiciones de moldeo de la presente invención con polioximetileno reforzado con fibras largas demuestran incluso mejor fatiga a la flexión y resistencia a la deformación de los productos moldeados.

El agente acoplador hace reacción con los grupos terminales activos del polímero POM polímero y con el encolado sobre la fibra de vidrio para unir químicamente el POM al vidrio de la fibra.

La unión química evita que la fibra de vidrio se separe del POM, como es típico con el POM estándar, debido a la escasa adhesión entre el POM estándar y la fibra de vidrio. La unión aumentada entre la matriz de POM y la fibra de vidrio larga mejora significativamente la resistencia mecánica de los materiales compuestos de POM / vidrio de la fibra.

Según una realización preferida de la invención, las fibras de refuerzo también se pueden impregnar o envolver de manera ventajosa en forma de fibras de filamento continuo con las partes restantes de la composición de moldeo (matriz polimérica) según se definen en la presente invención, es decir, el al menos un polioximetileno (A) que tiene grupos OH terminales de más de 15 mmol/kg, el al menos un agente acoplador (B) y los otros componentes opcionales tales como el al menos un captor de formaldehído (E) y/u otros aditivos, en un proceso adecuado y se enrollan o procesan en forma de una hebra continua, o se cortan en una longitud de gránulo deseada, de manera que las longitudes de la fibra y las longitudes del gránulo sean iguales. Un ejemplo de un proceso particularmente adecuado para este fin es el proceso de extrusión inversa.

En una realización preferida de la invención, la composición de moldeo reforzada con fibras largas de la invención se prepara mediante el proceso de extrusión inversa, donde

i) manojos de fibras se pasan a través de un molde cargado con una colada hecha con una matriz polimérica que comprende al menos un polioximetileno (A), el al menos un agente acoplador (B), y otros componentes opcionales tales como el al menos un captor de formaldehído (E),

ii) los manojos de fibras sumergidos se pasan, preferiblemente, a través de un molde que da forma,

iii) opcionalmente, los manojos de fibras se enfrían,

iv) opcionalmente, los manojos de fibras se posmoldean, y

v) los manojos de fibras se cortan en la longitud de la estructura, preferiblemente, sustancialmente perpendicular a su orientación de pasada, o se enrollan en forma de una estructura continua.

La impregnación de los manojos de fibras con la matriz polimérica, por ejemplo, a través de la extrusión inversa en la etapa i) del proceso mencionado anteriormente, también puede llevarse a cabo mediante otros procesos adecuados. Por ejemplo, las fibras se pueden impregnar mediante un proceso en el que el manojo de fibras se satura mediante la matriz polimérica, en donde el manojo de fibras se coloca sobre el equipo transportador, y en donde el equipo

transportador, junto con el manojito de fibras colocado sobre él, se hace pasar a través de un equipo de impregnación. Un proceso de este tipo se describe en el documento EP-A-756 536.

La fibra también se puede impregnar mediante un proceso en el que se usa un extrusor plastificante y se pasa una hebra de fibra por medio de aberturas de guía y equipo de precalentamiento y se humedece con una película líquida de la matriz polimérica en un aparato de impregnación y después se introduce en el extrusor plastificante en el que las fibras individuales se cortan y mezclan, la mezcla se descarga en la forma de una composición polimérica reforzada con fibras de la invención que puede ser capaz de procesarse adicionalmente, en donde se pueden usar las siguientes etapas:

a) pasar por medio de boquillas de recubrimiento en la entrada del extrusor plastificante y, preferiblemente, en paralelo a los ejes del extrusor y aproximadamente tangencialmente, la hebra de fibra se enrolla en un tornillo de extrusor y alrededor de los tornillos de extrusor en una dirección de avance, y también se extrae a orificios en el tambor de extrusor, cuyo diámetro se ha alargado hasta al menos cuatro veces el espesor de la hebra de fibra, donde

b) preferiblemente, en el entrada, la boquilla de recubrimiento de la derecha aplica directamente una película de polímero sobre un lado de la hebra de fibra, mientras que la aplicación sobre el segundo lado se lleva a cabo indirectamente al comprimir la hebra de fibra en la película líquida de matriz polimérica previamente aplicada desde la boquilla de recubrimiento izquierda al eje del tornillo, donde a continuación las fibras de filamento continuo individuales se someten a la acción de impregnación o penetración en los tornillos del extrusor en ambos lados de la hebra de fibra en una sección de entrada e impregnación y estos lados se humedecen y saturan mediante las películas líquidas de polímero termoplástico,

c) y preferiblemente, después la hebra de fibra o las fibras individuales completamente saturadas o completamente impregnadas con la matriz polimérica se hacen salir por la sección de entrada e impregnación por medio de un reborde de corte hacia la sección de descarga corta y transporte de un tambor de diámetro reducido y, de esta manera, se cortan en longitudes sustancialmente determinadas.

Un ejemplo del proceso de este tipo se describe en el documento DE-A-1 98 36 787.

El proceso compatible con el medio ambiente y rentable descrito preferiblemente proporciona una pequeña estructura en forma de varilla de una cierta forma. La longitud de la estructura en forma de varilla es de 3 a 100 mm, preferiblemente, de 4 a 50 mm y, particularmente, preferiblemente de 5 a 15 mm. El diámetro de la estructura en forma de varilla, también denominada gránulo, es generalmente de 1 a 10 mm, de 2 a 8 mm y, particularmente, preferiblemente de 3 a 6 mm.

Una realización adicional de la presente invención es un proceso para la fabricación de una composición de moldeo reforzada con fibras largas según se define en la reivindicación 12.

Preferiblemente, la matriz polimérica se mezcla fundida antes de la impregnación del filamento de fibra continuo. Los filamentos de fibra continuos ya se han descrito anteriormente. Preferiblemente, el filamento de fibra continuo es parte de una mecha o hilo. El proceso de la invención usa preferiblemente una mecha o hilo.

Los polioximetilenos (A) que se pueden usar ya se han definido anteriormente. Según una realización preferida del proceso de la invención, el polioximetileno (A) tiene un MVR de más de 35 cm<sup>3</sup>/10 min, preferiblemente, que varía de 40 a 100 cm<sup>3</sup>/10 min, especialmente, que varía de 55 a 90 cm<sup>3</sup>/10 min, determinado según la ISO 1133 a 190 °C y 2,16 kg.

Además, preferiblemente, el polioximetileno (A) tiene un contenido de grupos hidroxilo terminales de al menos 40 mmol/kg, preferiblemente, al menos 55 mmol/kg, más preferiblemente, que varía de 60 a 95 mmol/kg y, lo más preferiblemente, que varía de 70 a 90 mmol/kg, especialmente, que varía de 80 a 85 mmol/kg.

Las composiciones de moldeo del proceso se definen mediante las reivindicaciones 14 y 15.

El proceso especialmente preferido es un proceso de extrusión inversa.

Según una realización del presente proceso, el polioximetileno (A) se combina fundido con un agente acoplador, tal como un diisocianato, y estabilizadores en un extrusor. Se tira de la fibra de vidrio larga (filamentos de fibra continuos) a través de un cabezal de molde donde la fibra se impregna con la resina fundida. La concentración de vidrio en el producto final se controla al ajustar la cantidad de resina que queda en la fibra de vidrio cuando sale del cabezal de molde. El agente acoplador hace reacción con los grupos terminales activos del POM y el encolado sobre la fibra de vidrio para unir químicamente el POM al vidrio de la fibra.

Componente (D)

Un componente adicional de la composición de moldeo de la presente invención que puede estar opcionalmente presente es un captor de formaldehído (D), preferiblemente, que es un compuesto aromático. Los captosres de

formaldehído aditivos para captar el formaldehído. Los captores de formaldehído adecuado son estabilizadores que contienen nitrógeno. Principalmente, de estos están compuestos heterocíclicos que tienen al menos un átomo de nitrógeno como heteroátomos que es adyacente a un átomo de carbono sustituido con amino o a un grupo carbonilo, por ejemplo, piridina, pirimidina, pirazina, pirrolidona, aminopiridina y compuestos derivados de estos. Los compuestos ventajosos de esta naturaleza son aminopiridina y compuestos derivados de esta. Cualquiera de las aminopiridinas es en principio adecuada, por ejemplo, 2,6-diaminopiridina, aminopiridinas sustituidas y diméricas, y mezclas preparadas a partir de estos compuestos. Otros materiales ventajosos son poliamidas y diciano diamida, urea y sus derivados y también pirrolidona y compuestos derivados de esta. Los ejemplos de pirrolidonas adecuadas son imidazolidinona y compuestos derivados de esta, tales como hidantoínas, cuyos derivados son particularmente ventajosos, y aquellos particularmente ventajosos entre estos compuestos son alantoína y sus derivados. Otros compuestos particularmente ventajosos son triamino-1,3,5-triazina (melamina) y sus derivados, tales como condensados de melamina-formaldehído y metilol melamina. Se da preferencia muy particular a la melamina, metilol melamina, condensados de melamina-formaldehído y alantoína. Las poliamidas oligoméricas son también adecuadas, en principio, para su uso como captores de formaldehído. El captor de formaldehído se puede usar individualmente o en combinación.

Además, el captor de aldehído (D) puede ser un compuesto de guanidina que puede incluir un compuesto basado guanamina alifático, un compuesto basado guanamina alicíclico, un compuesto basado en guanamina aromático o un compuesto basado en guanamina que contiene heteroátomos.

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

Los ejemplos de compuestos basados guanamina alicíclicos incluyen monoguanaminas tales como ciclohexanocarboguanamina, norborneno carboguanamina, ciclohexanocarboguanamina o norbornano carboguanamina; y derivados de estos en los que el residuo cicloalcano se sustituye con 1 a 3 grupos funcionales tales como grupo alquilo, grupo hidroxilo, grupo amino, grupo acetoamino, grupo nitrilo, grupo carboxi, grupo alcoxicarbonilo, grupo carbamilo, grupo alcoxi, grupo fenilo, grupo cumilo o grupo hidroxifenilo.

Los ejemplos de compuestos basados guanamina aromáticos son monoguanaminas tales como benzoguanamina y derivados de estos en los que el residuo fenilo se sustituye con 1 a 5 grupos funcionales tales como grupo alquilo, grupo hidroxilo, grupo amino, grupo acetoamino, grupo nitrilo, grupo carboxi, grupo alcoxi carbonilo, grupo carbamilo, grupo alcoxi, grupo fenilo, grupo cumilo o grupo hidroxifenilo, (por ejemplo, toluguanamina, xiloguanamina, fenilbenzoguanamina, hidroxibenzenoguanamina, 4-(4'-hidroxifenil)benzoguanamina, nitrilobenzoguanamina, 3,5-dimetil-4-hidroxibenzenoguanamina, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzenoguanamina, naftoguanamina y derivados de estos en los que el residuo naftilo se sustituye con el grupo funcional mencionado anteriormente; poliguanaminas tales como ftaloguanamina, isoftaloguanamina, tereftaloguanamina, naftaleno diguanamina o bifenileno diguanamina; aralquilo- o aralquileo-guanaminas tales como fenilacetoguanamina, [beta]-fenilpropioguanamina o xilileno bisguanamina.

Los ejemplos del compuesto basado en guanamina que contiene heteroátomos incluyen guanaminas que contienen grupos acetal tales como 2,4-diamino-6-(3,3-dimetoxipropil-s-triazina; guanaminas que contienen anillo de dioxano tales como [2-(4',6'-diamino-s-triazin-2'-il)etil]-1,3-dioxano o [2-(4',6'-diamino-s-triazin-2'-il)etil]-4-etil-4-hidroximetil-1,3-dioxano; guanaminas que contienen anillo de tetraoxoespiro tales como CTU-guanamina o CMTU-guanamina; guanaminas que contienen anillo isocianúrico tales como 1,3,5-tris(2-(4',6'-diamino-s-triazin-2'-il)etil)isocianurato o 1,3,5-tris[3-(4',6'-diamino-s-triazin-2'-il)propil]-isocianurato); guanaminas que contienen anillo de imidazoilo tales como los compuestos de guanamina descritos en JP-A 6-179671 y JP-A 7-10871; guanaminas que contienen anillo de imidazol tales como los compuestos de guanamina descritos en JP-A 47-41120, JP-A 3-284675 y JP-A 7-33766; y compuestos de guanamina descritos en JP-A 2000-154181.

Además, el compuesto basado en guanamina incluye un compuesto en el que el átomo de hidrógeno del grupo amino del compuesto basado en guanamina mencionado anteriormente se sustituye con un grupo alcóximetilo tal como mono a tetra-metoximetilbenzoguanamina, o mono a octa-metoximetil-CTU-guanamina.

Entre estos compuestos basados en guanamina, se prefieren particularmente, guanamina, acetoguanamina, benzoguanamina y CTU-guanamina.

También son adecuados captores de formaldehído (D) adicionales que están enlazados a oligómeros o polímeros. Los ejemplos de estos grupos de captores de formaldehído se muestran en la fórmula I.



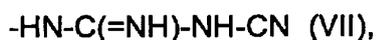
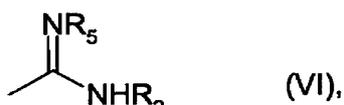
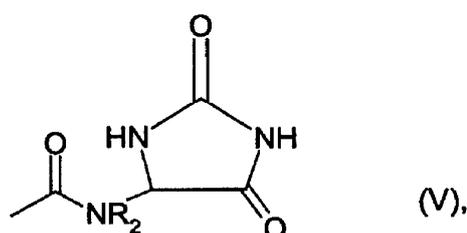
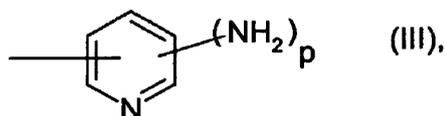
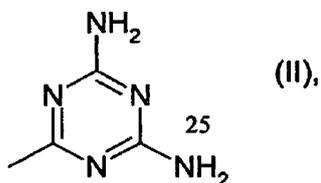
en donde R<sup>1</sup> es una entidad que comprende 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente un resto alifático o aromático, más preferiblemente, el resto alifático o aromático de un polihidroxi o un compuesto de poliamino que tiene al menos 2, preferiblemente, 2 a 6 grupos hidroxilo y/o amino,

X es -O- o -NR<sup>2</sup>-

R<sup>2</sup> es H, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

R<sup>3</sup> es alquileno, cicloalquileno, arileno o aralquileno,

R<sup>4</sup> es una entidad seleccionada de la fórmula II, III, IV, V, VI y VII



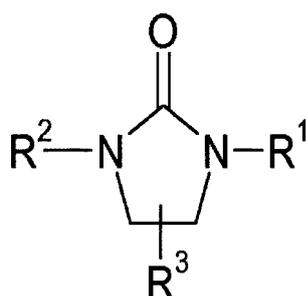
5

en donde R<sup>5</sup> es H, -CO-CH<sub>3</sub> o -CO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

o es un número entero que varía de 2 a 6, y

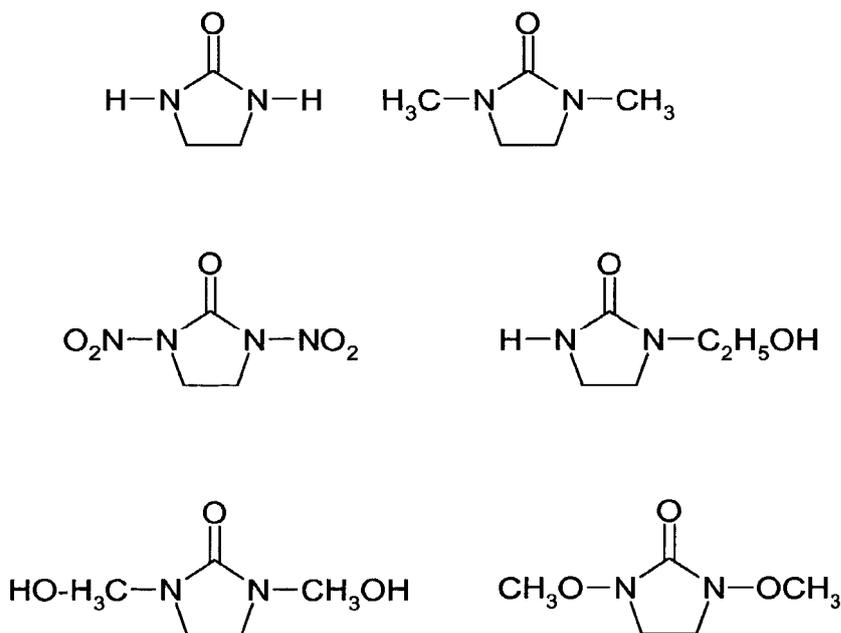
p es 1 o 2.

10 Además, los captore de formaldehído (D) adecuados son compuestos de imidazolidina-2-ona. Se da preferencia a compuestos de imidazolidina-2-ona de la siguiente fórmula:



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, OR<sup>4</sup>, -NO<sub>2</sub>, hidroxialquilo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, R<sup>3</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> que está opcionalmente sustituido, grupo ceto, grupo aldehído, -COOR<sup>4</sup>, grupo amina o amida, o un anillo aromático que tiene 5 a 10 átomos de carbono, R<sup>4</sup> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15 Los compuestos de imidazolidina-2-ona especialmente preferidos son:



Se ha hallado de manera sorprendente que los captores de formaldehído aromáticos (D) son muy adecuados para las composiciones de moldeo de la presente invención.

- 5 Según una realización preferida de la presente invención, el captor de formaldehído (D) tiene un punto de fusión mayor que 235 °C, preferiblemente, mayor que 250 °C, más preferiblemente, mayor que 280 °C, lo más preferiblemente, mayor que 300 °C y especialmente mayor que 320 °C. Además, se ha hallado que el valor pKa del captor de formaldehído (D) puede influir sobre la emisión de formaldehído. Según una realización preferida, el captor de formaldehído (D) tiene un valor pKa que varía de 4,5 a 10, preferiblemente, de 4,5 a 6,5.
- 10 Además, se da preferencia a un captor de formaldehído (D) que tiene al menos una entidad triazina. El uso de captores de formaldehído que comprenden al menos una entidad triazina no solo tiene excelentes propiedades reductoras de formaldehído, sino que también influye de manera positiva sobre las propiedades mecánicas de la composición de moldeo. Los captores de formaldehído preferidos (D) que comprenden una entidad triazina se seleccionan del grupo que consiste en guanamina, melamina, N-butilmelamina, N-fenilmelamina, N,N-
- 15 difenilmelamina, N,N-dialilmelamina, N,N',N"-trifenilmelamina, benzoguanamina, acetoguanamina, 2,4-diamino-6-butyl-sim-triazina, amelina, 2,4-diamino-6-benciloxi-sim-triazina, 2,4-diamino-6-butoxi-sim-triazina, 2,4-diamino-6-ciclohexil-sim-triazina, 2,4-diamino-6-cloro-sim-triazina, 2,4-diamino-6-mercapto-sim-triazina, 2,4-dioxi-6-amino-sim-triazina, 2-oxi-4,6-diamino-sim-triazina, 1,1-bis(3,5-diamino-2,4,6-triazinil)metano, 1,2-bis(3,5-diamino-2,4,6-
- 20 triazinol)etina (otro nombre: succinoguanamina), 1,3-bis(3,5-diamino-2,4,6-triazinil)propano, 1,4-bis(3,5-diamino-2,4,6-triazinil)butano, melamina metilenada, etilenodimelamina, triguanamina, cianurato de melamina, cianurato de etilenodimelamina y cianurato de riguanamina.

Estos derivados de triazina pueden usarse solos o en combinaciones de dos o más compuestos. Se prefieren las guanaminas y melamina, y la melamina es particularmente preferible.

- 25 Los captores de formaldehído (D) preferidos son hidrazidas, más preferiblemente, dihidrazidas tales como dihidrazida sebácica (SDH, por sus siglas en inglés).

- Los ejemplos del compuesto de hidrazida que se puede usar en la presente invención como captor de formaldehído (D) incluyen un compuesto basado en hidrazida de ácido carboxílico alifático, un compuesto basado en hidrazida de ácido carboxílico alicíclico, un compuesto basado en hidrazida de ácido carboxílico aromático, un compuesto basado en hidrazida de ácido carboxílico que contiene heteroátomos y un compuesto basado en hidrazida de ácido
- 30 carboxílico de tipo polimérico. Estas hidrazidas de ácido carboxílico pueden usarse solas o en combinación de dos o más de ellas.

- Los ejemplos del compuesto basado en hidrazida de ácido carboxílico alifático incluyen: hidrazida de ácido monocarboxílico (hidrazida de ácido láurico, hidrazida de ácido esteárico, hidrazida de ácido 12-hidroxiesteárico o hidrazida de ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico); hidrazida de ácido policarboxilático tal como mono o di-hidrazida
- 35 de ácido succínico, mono o di-hidrazida de ácido glutárico, mono o di-hidrazida de ácido adípico, mono o di-hidrazida



Los materiales de moldeo o moldeos según la invención se pueden estabilizar y/o modificar opcionalmente mediante aditivos conocidos. Dichos estabilizadores y auxiliares de procesamiento usados como componente opcional (E) son conocidos para el experto en la técnica.

5 El componente (E) normalmente está presente en una cantidad de hasta 10 % p., preferiblemente, 0,1 a 5 %p., más preferiblemente, 0,5 a 3 %p.

10 Los estabilizadores son, por ejemplo, antioxidantes, captosres de ácido, estabilizador de UV o estabilizadores de calor. Además, el material de moldeo o el moldeo pueden contener auxiliares de procesamiento, por ejemplo, promotores de adhesión, lubricantes, agentes de nucleación, agentes desmoldantes, cargas o agentes antiestáticos y aditivos que imparten una propiedad deseada al material de moldeo o al moldeo, tales como tintes y/o pigmentos y/o modificadores de impacto y/o perlas de vidrio y/o aditivos que imparten conductividad eléctrica; y mezclas de estos aditivos.

15 La composición de moldeo de la presente invención puede comprender, además, uno o más modificadores tribológicos. Se pueden incorporar diversos tipos diferentes de modificadores tribológicos en la composición de moldeo de la invención. El modificador tribológico puede comprender, por ejemplo, partículas de politetrafluoroetileno, partículas de sulfuro de molibdeno, partículas de carbonato de calcio, partículas poliméricas que contienen un copolímero de injerto de una olefina injertada en un polivinilo o un poliéter, partículas de copolímero de injerto que contienen un núcleo elastomérico que comprende un polidieno y un injerto duro que comprende un (met)acrilato y/o un (met)acrilonitrilo, partículas de polietileno de peso molecular ultra alto, partículas de estearato de estearilo, partículas de cera que comprende una cera de éster alifático que comprenden un ácido graso y un alcohol monohídrico, un cera de polietileno, aceite de silicio, o una cera de amida o mezclas de estos. En general, uno o más modificadores tribológicos pueden estar presentes en la composición en una cantidad de 1 % a 20 50 % en peso, preferiblemente, en una cantidad que varía de 3 a 30 %p.

Los modificadores tribológicos posibles que se pueden agregar a la composición incluyen los siguientes:

- (1) de 0,1-50,0 % en peso, preferiblemente, de 1,0-25 % en peso, de un polvo de politetrafluoroetileno,
- 25 (2) de 0,1-10,0 % en peso, preferiblemente, de 0,2-5 % en peso, particularmente, preferiblemente de 0,5-2 % en peso, de un polvo de disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>),
- (3) de 0,1-50,0 % en peso, preferiblemente, de 1,0-25 % en peso, de un polvo de carbonato de calcio (creta),
- 30 (4) de 0,1-50 % en peso, preferiblemente, de 1,0-25,0 % en peso, particularmente, preferiblemente de 2,0-10 % en peso de un copolímero de injerto que tiene un polímero de olefina como base del injerto e injerto en al menos un polímero de vinilo o un polímero de éter, y/o un copolímero de injerto que tiene un núcleo elastomérico basado en polidienos y un injerto duro compuesto por (met)acrilatos y/o de (met)acrilonitrilos.

Los copolímeros de injerto del tipo mencionado anteriormente se describen en los documentos EP-A-354.802 y EP-A-420.564 o en EP-A-156.285 y EP-A-668.317.

35 Una base de injerto adecuada para los copolímeros de injerto del primer tipo se proporciona, en principio, mediante cualquiera de los polímeros de olefina o copolímeros de olefina, p. ej., homopolímeros, tales como polietileno, polipropileno o copolímeros derivados de monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables, p. ej., copolímeros de etilenpropileno, copolímeros de etileno-1-buteno, o copolímeros derivados de etileno y glicidil(met)acrilato.

40 Los monómeros de injerto adecuados son, en principio, cualquiera de los monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos polares, u otros monómeros injertables que tienen grupos polares, donde estos modifican la polaridad de la base de injerto esencialmente no polar, p. ej., ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico y derivados de este, tales como ésteres, nitrilos o amidas, si es adecuado, en combinación con comonómeros, tales como acrilonitrilo, o estireno combinado con acrilonitrilo.

45 Se da particular preferencia a un copolímero de injerto basado en polietileno o polipropileno injertado con acrilonitrilo o con estireno/acrilonitrilo. Los productos de este tipo se conocen y están comercialmente disponibles.

50 Las bases de injerto preferidas para los copolímeros de injerto del segundo tipo son polibutadieno, poliisopreno y/o polibutadieno/estireno. Los monómeros de injerto adecuados son, en principio, cualquiera de los monómeros etilénicamente insaturados. Estos son, preferiblemente, monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos polares.

Se da particular preferencia a copolímeros de injerto basados en polibutadieno y en una envoltura de injerto de dos cubiertas compuesta por poliestireno y polimetacrilato. Los productos de este tipo se conocen y están comercialmente disponibles.

(5) de 0,1-50,0 %, preferiblemente, de 1,0 % a 25,0 %, de un polvo de polietileno de peso molecular ultra alto cuya masa molar es  $>10^6$  g/mol. Los productos de este tipo se conocen y están comercialmente disponibles. Un ejemplo de estos es el producto GUR 4120 y GUR 4150 de Ticona GmbH, Kelsterbach, Alemania,

5 (6) de 0,1 %-10 % en peso, preferiblemente, de 0,1-5,0 % en peso, particularmente, preferiblemente de 0,5-3 % en peso, de estearato de estearilo,

(7) de 0,1 %-10 % en peso, preferiblemente, de 0,5-5,0 % en peso, particularmente, preferiblemente de 0,8-2,0 % en peso, de un aceite de silicona para suprimir la migración de aceite de silicona hacia fuera de los moldes es ventajoso usar un aceite de silicona cuya masa molar sea  $>20\ 000$  g/mol.

10 En principio, se puede usar cualquiera de los polisiloxanos que son líquidos a temperatura ambiente (23 °C), siempre que su masa molar sea al menos 20 000 g/mol, preferiblemente, de 25 000 a 300 000 g/mol. Las viscosidades típicas de estos aceites de silicona a 25 °C están en la región de 500 a 300 000 mm<sup>2</sup>/s. Son particularmente, preferiblemente, dialquilpolisiloxanos, en particular, dimetilpolisiloxanos.

(8) de 0,1 %-5,0 % en peso, preferiblemente, de 0,5 % a 3,0 % en peso, de una cera de polietileno oxidada,

15 (9) de 0,1 %-5,0 % en peso, preferiblemente, de 0,2-2,0 % en peso, de una cera de amida,

(10) de 0,1 %-5,0 % en peso, preferiblemente, de 0,5-3,0 % en peso, de una cera de éster alifático compuesta por un ácido graso y un alcohol monohídrico,

(11) de 0,1 % a 5,0 % en peso, preferiblemente, de 0,5-3,0 % en peso, de una cera de polietileno.

20 En una realización específica de la presente invención el modificador tribológico comprende o consiste sustancialmente en un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW-PE, por sus siglas en inglés). Se ha hallado que se pueden obtener resultados específicamente buenos con composiciones de moldeo que comprenden agentes acopladores y fibras de refuerzo.

25 El polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW-PE) se puede emplear, por ejemplo, como un polvo, en particular, un micropolvo. El uso de UHMW-PE reduce significativamente el desgaste y mejora las propiedades de deslizamiento. El UHMW-PE generalmente tiene un diámetro de partícula medio D50 (volumen basado y determinado mediante dispersión de luz) en el intervalo de 1 a 5000 µm, preferiblemente, de 10 a 500 µm y, particularmente, preferiblemente, de 10 a 150 µm tal como 30 a 130 µm o 80 a 150 µm o 30 a 90 µm.

30 El UHMW-PE puede tener un peso molecular promedio mayor que  $1,0 \cdot 10^6$  g/mol, preferiblemente, mayor que  $2,0 \cdot 10^6$  g/mol, más preferiblemente, mayor que  $4,0 \cdot 10^6$  g/mol, especialmente, que tiene un peso molecular promedio que varía de  $1,0 \cdot 10^6$  g/mol a  $15,0 \cdot 10^6$  g/mol, más especialmente, que varía de  $3,0 \cdot 10^6$  g/mol a  $12,0 \cdot 10^6$  g/mol, determinado mediante viscosímetro.

Preferiblemente, el número de viscosidad del UHMW-PE es mayor que 1000 ml/g, más preferiblemente, mayor que 1500 ml/g, especialmente, que varía de 1800 ml/g a 5000 ml/g, tal como que varía de 2000 ml/g a 4300 ml/g (determinado según ISO 1628, parte 3; concentración en decahidronaftalina: 0,0002 g/ml).

35 En una realización preferida, el modificador tribológico es un UHMW-PE.

El UHMW-PE adecuado está comercialmente disponible de Ticona GmbH, Alemania, con el nombre comercial GUR®, tal como GUR®4120 y GUR®4150.

40 En una realización preferida, el polietileno de peso molecular ultra alto puede estar presente en una cantidad de hasta 30 %p., preferiblemente, en una cantidad que varía de 1 a 25 %p., más preferiblemente, que varía de 2,5 a 20 %p., especialmente, 4,5 a 15 %p., tal como 5,5 a 12 %p., p. ej., 6,5 a 9,5 %p., en donde la cantidad se basa en el peso total de la composición.

Una composición de moldeo especialmente preferida de la invención comprende

- a) 40 a 90 %p., preferiblemente, 55 a 85 %p. de uno o más polioximetileno(s)(A),
- 45 b) 0,2 a 3,0 %p., preferiblemente, 0,3 a 1,5 %p. de uno o más agente(s) acoplador(es) (B), preferiblemente, un poliisocianato aromático,
- c) 5 a 45 %p., preferiblemente, 10 a 40 %p. de una o más fibra(s) de refuerzo (C), preferiblemente, fibra(s) de vidrio y
- 50 d) opcionalmente 0,05 a 0,5 %p., preferiblemente 0,08 a 0,3 %p. de uno o más captor de formaldehído (D), preferiblemente, un captor de formaldehído aromático, más preferiblemente, un captor de formaldehído que tiene un punto de fusión mayor que 235 °C, lo más preferiblemente, un captor de formaldehído que tiene un

punto de fusión que es al menos 10 °C más alto que el punto de fusión del polioximetileno (A), y, especialmente, es preferible melamina o un derivado de melamina; en donde el peso se pasa en el peso total de la composición.

5 La reacción de los componentes se lleva a cabo típicamente a temperaturas de 100 a 260 °C, tal como de 150 a 220 °C, y la duración de la mezcla es, típicamente, de 0,2 a 60 minutos.

Una realización adicional de la presente invención es un proceso para la fabricación de una composición de moldeo de la presente invención según se define en la reivindicación 11.

Los intervalos preferidos mencionados anteriormente junto con la composición de la invención se aplican también al proceso de la invención.

10 Una realización adicional de la invención es una composición de moldeo que se puede obtener mediante el proceso de la invención.

15 En una realización, la composición de moldeo de la presente descripción se hace reaccionar y se combina antes de usarse en un proceso de moldeo. Por ejemplo, en una realización, los diferentes componentes se pueden fundir y mezclar entre sí en un extrusor de tornillo simple o doble convencional a una temperatura descrita anteriormente. Las hebras extrudidas se pueden producir con el extrusor y a continuación se granulan. Antes de combinarse, los componentes poliméricos se pueden secar hasta un contenido de humedad de 0,05 por ciento en peso o menos. Si se desea, el compuesto granulado se puede triturar hasta cualquier tamaño de partícula adecuado, tal como en el intervalo de 100 micrómetros (micrones) a 500 micrómetros (micrones).

20 Una realización adicional de la presente invención es una parte moldeada que se puede obtener mediante el moldeo de una composición de moldeo de la presente invención.

Las partes moldeadas preferidas son partes que se usan en la industria de la automoción, especialmente carcasas, fiadores, sistemas de bobinado de ventanas, sistemas de limpiaparabrisas, sistemas de techo corredizo, ajustes de asientos, palancas, engranajes, pinzas, carcasas de pivote, brazos de limpiaparabrisas, soportes o carriles para asiento.

25 Las partes moldeadas se pueden obtener mediante las técnicas de moldeo conocidas en la técnica, tales como extrusión, termoformación por moldeo por inyección, moldeo por soplado y moldeo rotativo.

30 La composición de moldeo de la presente invención es especialmente adecuada para su uso en la fabricación de partes moldeadas usadas en la industria de la automoción. Por lo tanto, una realización adicional de la presente invención es el uso de la composición según la presente invención para la fabricación de partes moldeadas usadas en la industria de la automoción.

Debido a las excelentes propiedades mecánicas y la emisión baja de formaldehído, la composición de moldeo de la invención se puede usar para diversas aplicaciones donde se desean rigidez, resistencia a la tracción y alta resistencia a impactos.

35 Una realización adicional es el uso de la composición o partes moldeadas de la presente invención para carcasas, fiadores, sistemas de bobinado de ventanas, poleas, sistemas de limpiaparabrisas, sistemas de techo corredizo, ajustes de asientos, palancas, engranajes, pinzas, carcasas de pivote, brazos de limpiaparabrisas, soportes o carriles para asiento.

40 Debido a la alta resistencia a la tracción de la composición de moldeo de la presente invención, las composiciones se pueden usar para partes estructurales moldeadas por inyección que requieren resistencia a la tracción alta (> 170 MPa), así como baja fatiga a la flexión y rendimiento de deformación superior. Una aplicación típica de la composición es carriles para asientos de automóviles.

#### Ejemplos:

Los siguientes componentes se usaron en los Ejemplos:

45 POM 0: MVR 8 cm<sup>3</sup>/10 min; Polioximetileno con un contenido de 3,4 %p. de comonomero de dioxolano; porción de grupos OH terminales: 6-8 mmol/kg; punto de fusión: 165 °C

POM 1: MVR 8 cm<sup>3</sup>/10 min; Polioximetileno con un contenido de 3,4 %p. de comonomero de dioxolano; porción de grupos OH terminales: 20-25 mmol/kg; punto de fusión: 165 °C

B: Metilendifenil-4,4'-diisocianato (MDI)

C: fibra de refuerzo (NEG ECS 03 T-651H); fibra de vidrio encolada

50 D: aditivos (antioxidantes y agentes de nucleación)

## ES 2 711 273 T3

GUR®4120: polietileno de peso molecular ultra alto (disponible de Ticona GmbH, Alemania) que tiene las siguientes propiedades:

Peso molecular promedio:  $5,0 \cdot 10^6$  g/mol

Número de viscosidad: 2400 ml/g

5 D<sub>50</sub>: 120 µm

GUR®4150: polietileno de peso molecular ultra alto (disponible de Ticona GmbH, Alemania) que tiene las siguientes propiedades:

Peso molecular promedio:  $9,2 \cdot 10^6$  g/mol

Número de viscosidad: 3850 ml/g

10 D<sub>50</sub>: 60 µm

Todos los componentes aparte de la fibra de vidrio se mezclaron entre sí. Para la combinación, se usó un ZSK 25MC, (Werner&Pfleiderer, Alemania) (temperatura de zona 190 °C, temperatura de fusión 210 °C). La fibra de vidrio se agregó usando una unidad de alimentación posterior en una posición adecuada. La configuración del tornillo con elementos de amasado se eligió para que se llevara a cabo una mezcla completa eficaz de los componentes durante la extrusión reactiva, así como para obtener una longitud de fibra de vidrio óptima.

15 A menos que se indique de cualquier otra manera, todas las determinaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente (23 °C).

La prueba de las composiciones de moldeo preparadas se llevó a cabo según las siguientes normas:

MVR (190 °C; 2,16 kg): ISO 1133;

20 Resistencia al impacto con ranura Charpy: determinada a 23 °C según ISO 179- 1/1eA (CNI);

El alargamiento de rotura, la tensión de rotura y el módulo de tracción se determinaron según ISO 527;

La emisión de formaldehído se determinó según VDA 275 (Verband der Automobilindustrie e.V (VDA), julio de 1994);

La porción de grupos OH terminales en POM se determinó según se describe en K. Kawaguchi, E. Masuda, Y. Tajima, Journal of Applied Polymer Science, tomo 107, 667 - 673 (2008).

25 El punto de fusión del polioximetileno (POM) se determinó con calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés); velocidad de calentamiento 10 K/min según ISO 11357-1, -2, -3.

La tribología (velocidad de desgaste con respecto al acero; rugosidad R<sub>z</sub> = 1 µm) se midió en una configuración de prueba de bola sobre 3 placas (prueba MCR 301, v = 100 mm/s, F = 5N) de Anton Paar Germany GmbH.

Los resultados se indican en las siguientes tablas.

30 Tabla 1: Composiciones de moldeo

Ejemplos	A		B	C	D	E
	Tipo	% en peso	% en peso	% en peso	(melamina) % en peso	(aditivos) % en peso
1	POM 1	71,99	0,7	26	0,11	1,2
2 <i>(comparativo)</i>	POM 1	72,69	0	26	0,11	1,2
3 <i>(comparativo)</i>	POM 0	71,99	0,7	26	0,11	1,2
4 <i>(comparativo)</i>	POM 0	72,69	0	26	0,11	1,2

La Tabla 2 muestra las propiedades mecánicas, así como las emisiones de formaldehído de los Ejemplos 1 a 4

Tabla 2: Efecto de MDI sobre las propiedades mecánicas

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Mejora en %	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Mejora en %
Tensión de rotura [MPa]	161	143	12	160	145	10
Elongación de rotura [%]	3,7	2,7	37	3,1	2,6	19
Con ranura Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	12,9	8,8	47	11,5	9	28

5 La Tabla 2 muestra que la mejora relativa de las propiedades mecánicas de una composición que comprende POM y fibras de vidrio mediante la adición de un acoplador (MDI) es significativamente más alta para un POM con una porción alta de grupos OH terminales (POM 1) en comparación con un POM con una porción más baja de grupos OH terminales (POM 0).

La mejora relativa en las propiedades mecánicas para POM 0 y POM 1 con (según la invención) y sin (comparativo) agente acoplador con respecto a la elongación de rotura y la resistencia a impactos se muestran en la Figura 1 y la Figura 2.

10 Tabla 3: Diferentes captores de formaldehído (D)

Ejemplos	A		B	C	D		E
	Tipo	% en peso	%p.	% en peso	Tipo	% en peso	%p.
5	POM 1	72,19	0,5	26	melamina	0,11	1,2
6	POM 1	71,79	0,5	26	benzoguanamina/ melamina	0,4/0,11	1,2
7	POM 1	71,39	0,5	26	benzoguanamina/ melamina	0,8/0,11	1,2

Las propiedades mecánicas, así como las emisiones de formaldehído de las composiciones según los ejemplos 5 a 7 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
VDA 275 (7d/1,5 mm) [ppm]	6,5	3,0	1,7
Tensión de rotura [MPa]	153,7	144,6	137,9
Elongación de rotura [%]	3,5	3,0	2,7
Con ranura Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	12,9	10,4	7,5

15

Tabla 5: Diferentes cantidades de fibras de vidrio (C)

Ejemplos	A		B	C	D		E
	Tipo	% en peso	% en peso	% en peso	Tipo	% en peso	% en peso
11	POM 1	82,99	0,7	15	melamina	0,11	1,2
1	POM 1	71,99	0,7	26	melamina	0,11	1,2
12	POM 1	55,99	0,7	42	melamina	0,11	1,2

Las propiedades mecánicas y las propiedades de emisión de formaldehído de los ejemplos 11, 12 y 1 se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	Ejemplo 11	Ejemplo 1	Ejemplo 13
Módulo de tracción [MPa]	6340	9610	14730
Tensión de rotura [MPa]	120,9	161	170,4
Elongación de rotura [%]	4,0	3,7	2,4
Con ranura Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	9,9	12,9	13,7

Tabla 7: Diferente captor de formaldehído (D)

Ejemplos	A		B	C	D		E
	Tipo	% en peso	%p.	% en peso	Tipo	% en peso	%p.
13	POM 1	72,1	0,7	26	-	-	1,2
14	POM 1	71,99	0,7	26	benzoguanaína	0,11	1,2
1	POM 1	71,99	0,7	26	melamina	0,11	1,2
15	POM 1	71,99	0,7	26	SDH <sup>1)</sup>	0,11	1,2
16	POM 1	71,99	0,7	26	DCD <sup>2)</sup>	0,11	1,2

<sup>1)</sup> dihidrazida sebáica

5 <sup>2)</sup> diciandiamida

Tabla 8

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 1	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Módulo de tracción [MPa]	10150	10210	9610	9830	9990
Tensión de rotura [MPa]	158,9	158,5	161	160,2	162,4
Elongación de rotura [%]	3,5	3,5	3,7	3,5	3,4
Con ranura Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	13,7	13,9	12,9	13,1	13,4
VDA 275 (7d/1,5 mm) [ppm]	19,6	14,8	6,9	7,6	11,2

10 La Tabla 9 muestra las composiciones de moldeo de la invención (Ejemplo 17 y 19), así como los ejemplos comparativos 18 y 20. Las cantidades mencionadas en la tabla para los componentes son en base al peso total de la composición. El captor de formaldehído (D) es melamina.

Tabla 9: Composiciones de moldeo con UHMW-PE

Ejemplos	A	B	C	F		D	E
	(POM 1)			(UHMW-PE)			
	% en peso	%p.	% en peso	Tipo	%p.	% en peso	% en peso
17	65,19	0,5	26	GUR <sup>®</sup> 4120	7	0,11	1,2
18	65,69	-	26	GUR <sup>®</sup> 4120	7	0,11	1,2
19	65,19	0,5	26	GUR <sup>®</sup> 4150	7	0,11	1,2
20	65,69	-	26	GUR <sup>®</sup> 4150	7	0,11	1,2

La Tabla 10 muestra las propiedades mecánicas, así como las propiedades de fricción y desgaste de los Ejemplos 17 a 20.

15 Tabla 10: Propiedades mecánicas de las composiciones de moldeo de los Ejemplos 17 a 20

Ejemplos	17	18	19	20
Resistencia a impactos con ranura Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	12,4	8	12,2	8,9
Resistencia a impactos Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	62,6	39,2	61,3	41,5
Módulo de tracción [MPa]	8800	8500	9400	8400
Tensión de rotura (5 mm/min.) [MPa]	136	110	140	110
Elongación de rotura (5 mm/min.) [%]	3,3	2,3	3,2	2,5
Coeficiente de fricción	0,288	0,241	0,325	0,265
Velocidad de desgaste con respecto al acero (R <sub>z</sub> =1 µm) [µm/h]	13,4	8,6	23,8	12,2

5 Las composiciones de moldeo de la presente invención (Ejemplos 17 a 19) muestran un buen equilibrio entre propiedades mecánicas, tales como resistencia a impactos, tensión de rotura y elongación de rotura, así como propiedades de fricción y desgaste (que son importantes, especialmente para aplicaciones de automoción tales como sistemas de bobinado de ventanas o sistemas de techo corredizo, p. ej., poleas o elementos de deslizamiento). Además, las composiciones de moldeo de la invención demuestran una emisión de formaldehído muy baja que hace que las partes moldeadas sean adecuadas para aplicaciones en el interior del automóvil.

10 La Tabla 11 muestra las composiciones de moldeo de la invención (Ejemplos 21, 23 y 25), así como los ejemplos comparativos 22, 24 y 26 a 28. Las cantidades mencionadas en la tabla para los componentes son en base al peso total de la composición. El captor de formaldehído (D) es melamina.

Tabla 11

Ejemplos	A	B	C	F		D	E
	(POM 1)			(UHMW-PE)			
	% en peso	% en peso	% en peso	tipo	% en peso	% en peso	% en peso
21	66,69	0,5	25	GUR 4120	7	0,11	0,7
22	67,19	-	25	GUR 4120	7	0,11	0,7
23	68,69	0,5	25	GUR 4120	5	0,11	0,7
24	69,19	-	25	GUR 4120	5	0,11	0,7
25	70,69	0,5	25	GUR 4120	3	0,11	0,7
26	71,19	-	25	GUR 4120	3	0,11	0,7
27	73,69	0,5	25	-	-	0,11	0,7
28	68,19	-	26	GUR 4120	5	0,11	0,7

La Tabla 12 muestra las propiedades mecánicas, así como las propiedades de fricción y desgaste de los Ejemplos 21 a 28.

15 Tabla 12: Propiedades mecánicas de los Ejemplos 21 a 28

ES 2 711 273 T3

	21	22	23	24	25	26	27	28
Resistencia a impactos con ranura Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	10,7	7,9	10,7	7,6	11,5	8,3	12,5	5,5
Resistencia a impactos Charpy [kJ/m <sup>2</sup> ]	54,4	34,8	56,4	35,9	61,1	38,8	70	--
Módulo de tracción (1 mm/min.) [MPa]	8100	7900	8300	8100	8700	8300	9200	8700
Tensión de rotura por tracción (5 mm/min.) [MPa]	121	101	127	108	137	115	150	110
Elongación de rotura (5 mm/min.) [%]	2,9	2,3	3,1	2,2	3,2	2,4	3,5	2,5
Coefficiente de fricción	0,28	0,25	0,28	0,27	0,30	0,31	0,44	0,28
Velocidad de desgaste con respecto al acero (R <sub>z</sub> =1 µm) [µm/h]	11,1	8,8	12,0	10,8	13,5	17,2	50,9	13,3

Las composiciones de moldeo de la presente invención (Ejemplos 21, 23 y 25) muestran un buen equilibrio entre propiedades mecánicas, tales como resistencia a impactos, tensión de rotura, elongación de rotura y como propiedades de fricción y desgaste (que son importantes, especialmente para aplicaciones de automoción tales como sistemas de bobinado de ventanas o sistemas de techo corredizo, p. ej., poleas y elementos de deslizamiento). Además, las composiciones de moldeo de la invención demuestran una emisión de formaldehído muy baja que hace que las partes moldeadas sean adecuadas para aplicaciones en el interior del automóvil. Las composiciones de moldeo según los ejemplos comparativas no están equilibradas en cuanto a las propiedades mecánicas y las propiedades de fricción y desgaste.

10 EJEMPLOS 29 a 35

Los siguientes ejemplos 29 a 35 se llevaron a cabo en las siguientes condiciones:

POM 2: MVR 39 cm<sup>3</sup>/10 min.; polioximetileno con un contenido de 3,4 %p. de comonomero de dioxolano; porción de grupos OH terminales: 16-25 mmol/kg; punto de fusión: 165 °C

15 POM OH: MVR 39 cm<sup>3</sup>/10 min.; polioximetileno con un contenido de 3,4 %p. de comonomero de dioxolano; porción de grupos OH terminales: 54-80 mmol/kg; punto de fusión 165 °C.

Catalizador de bromuro de fosfonio: bromuro de etiltrifenilfosfonio Agente acoplador: diisocianato de 4,4'-difenilmetano

fibra de vidrio corta: NEG EC03 T 651 H

fibra de vidrio larga: JM Star Rov 860

20 Los materiales compuestos de POM / fibra de vidrio larga se prepararon al combinar fundido el polioximetileno con un agente acoplador, agente de nucleación y un paquete estabilizador (antioxidante), usando un extrusor de tornillo doble de 70 mm. A continuación, se tiró de la fibra de vidrio larga a través de un cabezal de molde donde la fibra se impregnó con la resina fundida. Las condiciones de extrusión que se usaron para producir los Ejemplos, excepto el Ejemplo 30 se muestran en la siguiente Tabla 13.

25 Tabla 13

Temperaturas del extrusor °C							Extrusor	Extrusor	
Número de zona de tambor									Velocidad de alimentación
1	2	3	4	5	6	7	MOLDE	(kg/h)	(rpm)
210	210	210	200	200	200	200	220	70	400

5 El material compuesto de POM 1 / fibra de vidrio corta (Ejemplo 30) se preparó al combinar fundido el polioximetileno con un agente acoplador, el agente de nucleación y un paquete estabilizador (antioxidante), usando un extrusor de tornillo doble de 40 mm. La fibra de vidrio corta se alimentó en el extrusor por el tambor 6. Las condiciones de extrusión se incluyen en la siguiente Tabla 14.

Tabla 14

Temperaturas del extrusor °C										Extrusor	Extrusor
Número de zona de tambor										Velocidad de alimentación	Velocidad del tornillo
1	2	3	4	5	6	7	8	9	MOLDE	(kg/h)	(rpm)
205	205	205	200	200	190	190	190	190	200	91	150

La prueba de propiedad física se llevó a cabo usando barras de tracción de la norma ISO. Las barras de tracción se moldearon usando una máquina de moldeo D Mag. Las condiciones de moldeo se incluyen en la siguiente Tabla 15.

10 Tabla 15

Zona de tambor 1 (°C)	177
Zona de tambor 2 (°C)	182
Zona de tambor 3 (°C)	188
Boquilla (°C)	193
Colada (°C)	205
Molde móvil (°C)	80
Molde estático (°C)	80
Contrapresión (psi)	50
Presión de mantenimiento (psi)	11600
Presión de mantenimiento (psi)	35
Tiempo de enfriamiento (s)	15
Tiempo de ciclo (s)	50
Colchón de colada (mm)	5
Velocidad de inyección (mm/s)	200
Tiempo de inyección (s)	2
Tiempo de repliegue de tornillo (s)	10

15 Los Ejemplos 29 a 35 se prepararon usando POM 2 o POM 1 o POM OH, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (agente acoplador), estabilizador, agente de nucleación, fibra de vidrio corta NEG EC 03 T 651 H y fibra de vidrio larga JM Star Rov 860. La cantidad de cada componente se incluye en la siguiente Tabla 16. Las cantidades mencionadas son en base al peso total de la composición.

Tabla 16

Ejemplo	POM 2 (%p.)	POM OH (%p.)	Catalizador de bromuro de fosfonio (%p.)	Agente acoplador (%p.)	Estabilizador (%p.)	Agente de nucleación (%p.)	Fibra de vidrio NEG EC30T (%p.)	Fibra de Vidrio JM Star Rov 860 (%p.)
29	0,0	73,2	0,0	0,0	0,3	0,5	0,0	26,0
30	73,7 <sup>1)</sup>	0,0	0,0	0,5	0,3	0,5	25,0	0,0
31	72,2	0,0	0,5	0,0	0,3	1,0	0,0	26,0
32	0,0	72,7	0,0	0,5	0,3	0,5	0,0	26,0

## ES 2 711 273 T3

33	0,0	59,2	0,0	0,0	0,3	0,5	0,0	40,0
34	0,0	58,7	0,0	0,5	0,3	0,5	0,0	40,0
35	0,0	58,2	0,0	1,0	0,3	0,5	0,0	40,0

<sup>1)</sup>Para el ejemplo 30 se usó POM 1.

5 Los datos de propiedad física para POM relleno con fibra de vidrio larga preparado usando POM OH y son agente acoplador (Ejemplo comparativo 29), la composición de moldeo mejorada con fibra de vidrio corta y POM 1 y un agente acoplador de diisocianato (Ejemplo 30), POM 2 con fibra de vidrio larga preparado usando la tecnología de catalizador de bromuro de etiltrifenilfosfonio (Ejemplo comparativo 31) y la composición de moldeo que comprende fibra de vidrio larga, POM OH y un agente acoplador de diisocianato (Ejemplo 32) se incluyen en la siguiente tabla.

Tabla 17

Ejemplo	Tensión de rotura por tracción		Módulo de Tracción		Deformación de rotura por tracción		Resistencia a la flexión		Módulo de flexión		Charpy 23 °C	
	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (%)	Des. Típ. (%)	Valor (MPa)	Des. Típ. (%)	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (kJ/m2)	Des. Típ. (kJ/m2)
Ej. 29	136	2,80	10406	326	1,7	0,14	205	5,20	9384	222	42,8	
Ej. 30	150	0,24	9343	43	3,7	0,07	219	0,85	8806	52	11,6	0,32
Ej. 31	163	5,00	9779	295	2,3	0,10	246	7,50	9371	178	30,8	2,90
Ej. 32	183	1,20	10603	200	2,3	0,50	283	9,50	9725	275	31,5	

10 La resistencia a la tracción del ejemplo comparativo 29 (sin el agente acoplador de diisocianato) es 26 % más baja que para la composición del Ejemplo 32 (con el agente acoplador de diisocianato). Esto indica que el agente acoplador es necesario para unir la fibra de refuerzo a la matriz polimérica y resulta en la mejora de las propiedades físicas de las composiciones de la invención.

15 La concentración de fibra vidrio para todas las muestras de fibra de vidrio larga (Ejemplos 29, 31 y 32) es 26 %p. La concentración de fibra de vidrio para la muestra de fibra de vidrio corta (Ejemplo 30) es 25 %p. El Ejemplo 32 de la invención demuestra rendimiento mecánico mejorado en comparación con el ejemplo comparativo 31, así como con el ejemplo 30 de la invención.

20 La resistencia a la tracción del ejemplo 32 se aumenta aproximadamente 18 % en comparación con el ejemplo 30 de la invención (uso de fibras de vidrio cortas), y tanto como 11 % en comparación con el ejemplo comparativo 31 que usa POM 2 y fibras de vidrio largas que se prepara usando bromuro de etiltrifenilfosfonio como catalizador. El módulo de tracción se aumenta un 8 %, y la resistencia a la flexión se aumenta un 13 % con respecto al ejemplo comparativo 31.

25 La resistencia a impactos con ranura Charpy para la muestra testigo de fibra de vidrio larga (ejemplo comparativo 29) es significativamente más alta que para la muestra de fibra de vidrio larga acopladas (ejemplo 32), lo que indica que hay mejor unión entre la fibra de vidrio y el polímero en la muestra acoplada. Las fibras tienden a salirse del polímero en la muestra testigo (ejemplo comparativo 29) en lugar de romperse, lo que aumenta la resistencia a impactos del producto.

La siguiente Tabla 18 muestra las propiedades mecánicas de composiciones según el ejemplo 33 (comparativo) sin un agente acoplador y el ejemplo 34 de la invención. La concentración de fibra de vidrio se aumenta a 40 %p.

Tabla 18

ES 2 711 273 T3

Ejemplo	Tensión de rotura por tracción		Deformación de Tracción		Deformación de rotura por tracción		Resistencia a la flexión		Módulo de flexión		Charpy 23 C	
	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (%)	Des. Típ. (%)	Valor (MPa)	Des. Típ. (%)	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (kJ/m2)	Des. Típ. (kJ/m2)
Ej. 33	145	5,6	13407	432	1,4	0,05	225	5,9	13019	300	45,5	
Ej. 34	219	9,1	14530	349	2,08	0,17	333	7,9	13960	612	37,3	

5 Los datos en la Tabla 18 muestran que aumentar el contenido de fibra de vidrio larga de las composiciones aumenta además significativamente el rendimiento mecánico del material. Se puede lograr una resistencia a la tracción de 220 MPa al aumentar la carga de fibra de vidrio hasta 40 %p. Esto posibilita el uso del material en aplicaciones que requieren un rendimiento de resistencia a la tracción incluso más alto.

La resistencia a la tracción de la muestra testigo (ejemplo 33) sin el agente acoplador de diisocianato fue 34 % más baja que la resistencia a la tracción para la muestra acoplada. Esto coincide con los resultados para las muestras con 26 %p de vidrio que muestran que el agente acoplador de diisocianato tiene un impacto significativo sobre la mejora de las propiedades físicas.

10 La Tabla 19 muestra el impacto de la cantidad de agente acoplador sobre las propiedades mecánicas. La cantidad de diisocianato usada en la composición según el Ejemplo 35 es el doble en comparación con los otros ejemplos.

Tabla 19

Ejemplo	Tensión de rotura por tracción		Deformación de Tracción		Deformación de rotura por tracción		Resistencia a la flexión		Módulo de flexión		Charpy 23 C	
	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (%)	Des. Típ. (%)	Valor (MPa)	Des. Típ. (%)	Valor (MPa)	Des. Típ. (MPa)	Valor (kJ/m2)	Des. Típ. (kJ/m2)
Ej. 35	226	2,6	14238	312	2,28	0,1	353	9,7	14025	294	36,6	

15 Los datos en la Tabla 19 indican que aumentar el agente acoplador tiene un efecto sobre la resistencia a la flexión. La resistencia a la flexión aumenta aproximadamente un 5,7 % con la adición de más agente acoplador.

20 La adhesión del polímero a la fibra de vidrio larga se midió para las composiciones según los Ejemplos 30, 31 y 34 para comparar la cantidad de adhesión del polímero para los grados de 26 %p. y 40 % p. de POM OH acoplado con la composición según el ejemplo comparativo 31 (POM 2, grado de 26 %p. de fibra de vidrio larga producido usando el catalizador de bromuro de etiltrifenilfosfonio). Se evaluaron barras de tracción rotas usando SEM para determinar el área porcentual de salida de fibra para cada muestra. Los resultados se incluyen en la siguiente tabla 20.

Tabla 20

Ejemplo	Porcentaje de área de fibra salida	Factor de mejora en comparación con la LTF al 26 % estándar
30	0,0086	2,9
31	0,0253	NA
34	0,0099	2,6

5 Los datos en la Tabla 20 muestran que la adhesión del polímero a la fibra de vidrio larga se mejora significativamente para las muestras de POM OH y POM 1 acopladas en comparación con la composición según el ejemplo comparativo 31. La cantidad de área donde las fibras se han salido del plástico es aproximadamente un factor de 2,5 - 3,0 más baja para las muestras de POM OH y POM 1 acopladas. Se incluyen micrografías SEM para las 3 muestras en la Figura 3.

10 La composición según los Ejemplos 30, 31 y 34 también se evaluaron usando DMA para determinar la conducta de deformación dinámica del material con el tiempo. La deformación DMA es una prueba de deformación acelerada basa en el principio de tiempo-temperatura-superposición (TTS), que es muy útil para el estudio comparativo de propiedades a largo plazo. El método se describe con más detalles en Michael Sepe, The Materials Analyst: Part 68 A matter of time—Part 2, publicado el 31 de octubre de 2005.

Los datos de deformación DMA para las composiciones a 23 °C y 80 °C se incluyen en las siguientes tablas.

Tabla 21: Datos de deformación a 23 °C

Ejemplo	Carga de deformación	Cumplimiento de deformación en 1000 h (1/GPa)	Módulo de deformación en 1000 h (MPa)	Módulo de deformación en 0 h (MPa)	Módulo de deformación en 0,1 h (MPa)	Retención de módulo de deformación* después de 1000 h con respecto a 0,1 h	Retención de módulo de deformación* después de 1000 h con respecto a 0 h
31	3 MPa	0,38	2650	6006	4879	44,10 %	54,30 %
30	3 MPa	0,39	2593	5956	4805	43,50 %	54,00 %
34	3 MPa	0,27	3686	8210	6353	44,90 %	58,00 %

15 Tabla 22: Datos de deformación a 80 °C

Ejemplo	Carga de deformación	Cumplimiento de deformación en 1000 h (1/Gpa)	Módulo de deformación en 1000 h (MPa)	Módulo de deformación en 0 h (MPa)	Módulo de deformación en 0,1 h (MPa)	Retención de módulo de deformación* después de 1000 h con respecto a 0,1 h	Retención de módulo de deformación* después de 1000 h con respecto a 0 h
31	3 MPa	0,62	1603	4673	3067	34,30 %	52,20 %
30	3 MPa	0,51	1968	4787	3313	41,10 %	59,40 %
34	3 MPa	0,37	2732	7315	4942	37,30 %	55,30 %

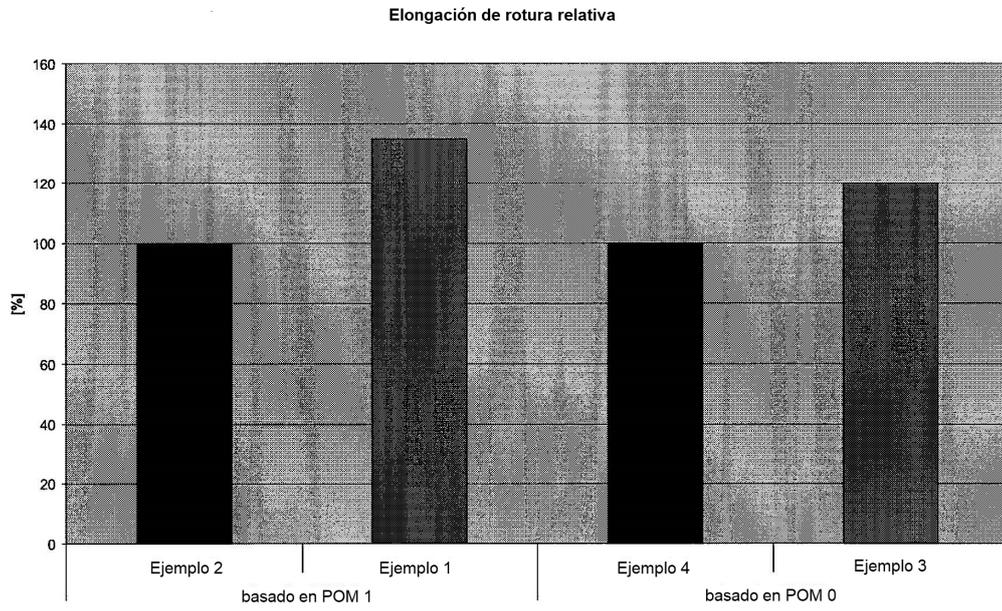
20 Los datos en las tablas 21 y 22 indican que el rendimiento de deformación de las muestras de POM OH y POM 1 acopladas a 23 °C es similar a la composición del ejemplo comparativo 31 (POM 2, grado de 26 %p. de fibra de vidrio larga producido usando el catalizador de bromuro de etiltrifenilfosonio). Sin embargo, el rendimiento de deformación mejora significativamente para las composiciones de POM OH y POM 1 acopladas según los Ejemplos 30 y 34 a 80 °C. Además, en función de las curvas de deformación DMA, se puede observar que la resistencia a la deformación mejora para las composiciones de POM OH acopladas de la invención, especialmente a 80 °C.

**REIVINDICACIONES**

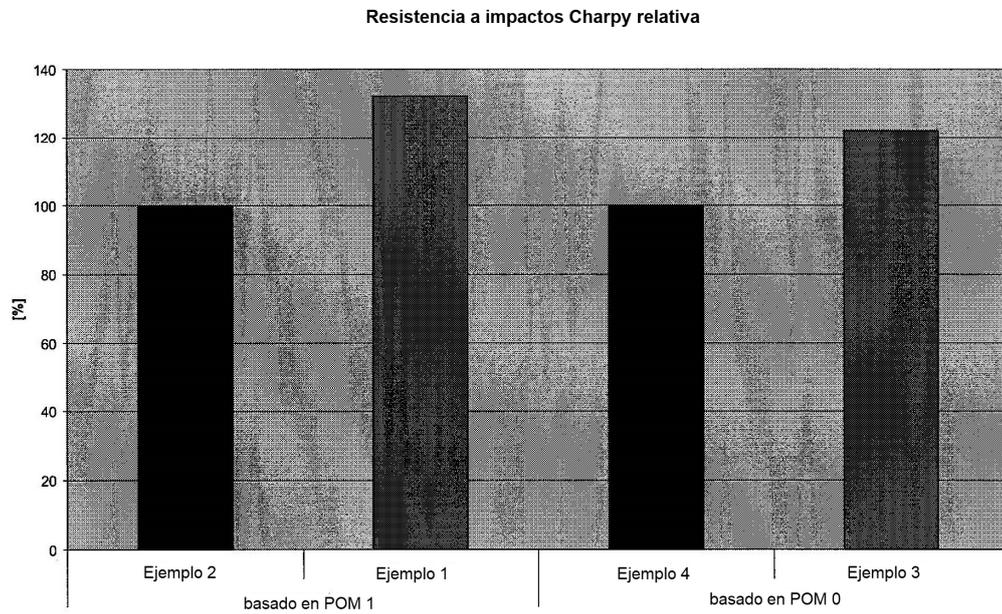
1. Una composición de moldeo que comprende
  - a) al menos un polioximetileno (A), en donde al menos 25 % de los grupos terminales del polioximetileno (A) son grupos hidroxilo, el polioximetileno (A) está presente en una cantidad que varía de 40 a 90 %p., en donde el peso se basa en el peso total de la composición de moldeo.
  - b) al menos un agente acoplador (B), en donde el agente acoplador (B) es un poliisocianato,
  - c) al menos una fibra de refuerzo (C) y
  - d) opcionalmente, al menos uno captor de formaldehído (D).
2. Una composición de moldeo según la reivindicación 1, en donde al menos 50 % de los grupos terminales del polioximetileno (A) son grupos hidroxilo.
3. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el agente acoplador (B) es un diisocianato orgánico.
4. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el agente acoplador (B) está presente en una cantidad que varía de 0,1 a 5 %p., en donde el peso se basa en el peso total de la composición.
5. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el captor de formaldehído (D) es un compuesto aromático.
6. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2 que comprende uno o más modificadores tribológicos.
7. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde la fibra de refuerzo (C) es una fibra de filamento continuo.
8. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición comprende, además, un estabilizador de UV o un estabilizador de calor.
9. Parte moldeada que se puede obtener mediante el moldeo de una composición de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Uso de la composición de moldeo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o la parte moldeada según la reivindicación 9
  - para carcasas, fiadores, sistemas de bobinado de ventanas, sistemas de limpiaparabrisas, poleas, sistemas de techo corredizo, ajustes de asientos, palancas, engranajes, pinzas, carcasas de pivote, brazos de limpiaparabrisas, soportes o carriles para asiento.
11. Proceso para la fabricación de una composición de moldeo según se define en al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 o la parte moldeada según la reivindicación 9 que comprende las siguientes etapas
  - a) mezclar en fusión una composición que comprende
    - al menos un polioximetileno (A), en donde al menos 25 % de los grupos terminales del polioximetileno (A) son grupos hidroxilo, el polioximetileno (A) está presente en una cantidad que varía de 40 a 90 %p., en donde el peso se basa en el peso total de la composición de moldeo
    - al menos un agente acoplador (B), en donde el agente acoplador (B) es un poliisocianato,
    - al menos una fibra de refuerzo (C) y
    - opcionalmente, al menos uno captor de formaldehído (D); a una temperatura que varía de entre 120 °C a 260 °C,
    - en donde el punto de fusión del captor de formaldehído es al menos 10 °C más alto que la temperatura de la mezcla en fusión.
12. Proceso para la fabricación de una composición de moldeo reforzada con fibras largas que comprende
  - a) impregnar un filamento de fibra continuo con una matriz polimérica que comprende
    - i) al menos un polioximetileno (A), en donde al menos 25 % de los grupos terminales del polioximetileno (A) son grupos hidroxilo, el polioximetileno (A) está presente en una cantidad que varía de 40 a 90 %p., en donde el peso se basa en el peso total de la composición de moldeo,

- ii) al menos un agente acoplador (B), en donde el agente acoplador (B) es un poliisocianato,
  - iii) al menos una fibra de refuerzo (C) y
  - iv) opcionalmente, al menos un captor de formaldehído (D), en donde el punto de fusión del captor de formaldehído (D) es al menos 10 °C más alto que la temperatura de la mezcla con fusión; y
- 5 b) opcionalmente, cortar el filamento de fibra impregnado en gránulos.
13. Proceso según la reivindicación 12, en donde la matriz polimérica se mezcla fundida antes de la impregnación del filamento de fibra continuo.
14. Proceso según la reivindicación 12 o 13, en donde el filamento de fibra continuo es parte de una mecha o hilo.
- 10 15. Proceso según al menos una de las reivindicaciones 12 a 14, en donde el polioximetileno (A) tiene un contenido de grupos hidroxilo terminales de al menos 40 mmol/kg, y en donde la composición de moldeo comprende
- 40 a 90 %p. de polioximetileno (A),
- 0,1 a 5,0 %p. de agente acoplador (B), que comprende un poliisocianato; y
- 5 a 45 %p. del filamento de fibra continuo.
- 15 16. La composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el polioximetileno (A) comprende al menos 50 %mol. de unidades de repetición de  $-\text{CH}_2\text{O}-$ .
17. La composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el poliisocianato se selecciona del grupo que consiste en diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos y mezclas de estos.
18. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el captor de formaldehído (D) tiene un punto de fusión mayor que 235 °C.
- 20 19. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el captor de formaldehído (D) tiene un valor de pKa que varía de 4,5 a 10.
20. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el captor de formaldehído (D) tiene un punto de fusión que es al menos 10 °C más alto que el punto de fusión del polioximetileno (A).
- 25 21. Una composición de moldeo según la reivindicación 1 o 2, en donde el captor de formaldehído (D) está presente en la composición en una cantidad que varía de 0,001 %p. a 1,5 %p., en donde el peso se basa en el peso total de la composición.
22. Una composición de moldeo según la reivindicación 6, en donde el modificador tribológico es un polietileno de peso molecular ultra alto que tiene un peso molecular promedio mayor que  $1,0 \cdot 10^6$  g/mol.
- 30 23. Una composición de moldeo según la reivindicación 6, en donde el modificador tribológico es un polietileno de peso molecular ultra alto (UHMW-PE) que está presente en la composición de moldeo en una cantidad de hasta 30 %p., en donde la cantidad se basa en el peso total de la composición.

**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

