

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 621**

51 Int. Cl.:

C08K 3/24 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2013 E 13709925 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2828322**

54 Título: **Masas de moldeo termoplásticas**

30 Prioridad:

21.03.2012 EP 12160534

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

22.02.2016

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
51369 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**BENIGHAUS, TOBIAS;
JOACHIMI, DETLEV;
MARGRAF, GÜNTER;
RUTHARD, CHRISTIAN y
SCHMIDT, HOLGER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 560 621 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

Masas de moldeo termoplásticas.

5 La presente invención se refiere a masas de moldeo termoplásticas que contienen oxalato de hierro como estabilizador contra el daño termooxidativo. Además, la invención se refiere al uso de este estabilizador para la mejora de la estabilidad de masas de moldeo termoplásticas contra el daño termooxidativo y/o daño fotooxidativo así como a procedimientos para la preparación de estas masas de moldeo.

10 Los polímeros termoplásticos, preferentemente poliamidas o poliésteres, en particular poliamidas o poliésteres parcialmente cristalinos, se usan con frecuencia como materiales para piezas de moldeo que están expuestas durante su vida útil a elevadas temperaturas durante un espacio de tiempo más largo. Para una pluralidad de aplicaciones es necesario a este respecto que los materiales sean suficientemente estables frente al daño termooxidativo que se produce a este respecto, en particular para aplicaciones en el compartimento del motor de
15 automóviles.

Las masas de moldeo termoplásticas muestran en general un empeoramiento de sus propiedades mecánicas cuando están expuestas durante un espacio de tiempo más largo a temperaturas elevadas. Este efecto se basa de manera elemental en el daño oxidativo del polímero a elevadas temperaturas (daño termooxidativo). Un espacio de
20 tiempo más largo en el sentido de la presente invención significa más de 100 horas, temperaturas elevadas en el sentido de la presente invención significa más de 80 °C.

La estabilidad de masas de moldeo termoplásticas contra el daño termooxidativo se evalúa habitualmente mediante la comparación de propiedades mecánicas, en particular de la resistencia al choque, de la tensión de rotura y alargamiento de rotura medidos en el ensayo de tracción según la norma ISO 527 así como del módulo E a
25 temperatura definida durante un espacio de tiempo definido.

Se conocen numerosos sistemas para la estabilización de polímeros termoplásticos, también designados como termoplásticos, contra el daño termooxidativo y la degradación molecular que resulta de esto y se han descrito en la bibliografía. Un resumen se encuentra en "Plastic Additives Handbook" (5ª edición, editores: Hans Zweifel, Carl Hanser Verlag, Múnich 2001) en las páginas 10 a 19 y 40 a 92. En termoplásticos técnicos, en particular poliamidas, se usan habitualmente antioxidantes a base de fenoles estéricamente impedidos o a base de aminas aromáticas como estabilizadores orgánicos o sistemas a base de compuestos de cobre como estabilizadores inorgánicos. Los
30 estabilizadores orgánicos mencionados se usan en general para temperaturas de hasta aproximadamente 120 °C, algunos son aún eficaces también a temperaturas más altas. Una estabilización eficaz a temperaturas más altas de hasta aproximadamente 140 °C se consigue habitualmente mediante sistemas de estabilizador a base de mezclas de haluros de cobre y haluros alcalinos.

En los últimos años han aumentado claramente los requerimientos de las temperaturas de uso, a las que los polímeros termoplásticos tales como poliamidas son aún suficientemente estables. En muchas aplicaciones se requiere una estabilización térmica a largo plazo contra la degradación termooxidativa a 160 °C o también a 180 -
40 200 °C.

El documento DE-4305166 A1 describe una mejora de las estabilizaciones térmicas a base de cobre mediante adición de fuertes agentes reductores que conducen a una formación *in-situ* de cobre elemental finamente distribuido. El documento DE-4305166 A1 muestra además que cobre elemental coloidal, que no se genera *in-situ*,
45 presenta una actividad claramente más baja con respecto a una estabilización térmica.

El documento US-A 4347175 describe un procedimiento para la estabilización de polímeros mediante mezclado de los polímeros con formiatos metálicos multi-valentes y calentamiento de la mezcla hasta una temperatura por encima de la temperatura de descomposición de los formiatos metálicos multi-valentes.
50

La degradación termooxidativa de masas de moldeo termoplásticas a temperaturas elevadas durante un espacio de tiempo más largo no puede impedirse generalmente con sistemas de estabilizador, sino que sólo puede retrasarse temporalmente. Los requerimientos de masas de moldeo termoplásticas o de piezas de moldeo que van a fabricarse a partir de las mismas en aplicaciones de alta temperatura no se cumplen aún de manera suficiente con los sistemas conocidos por el estado de la técnica. Así por ejemplo, la resistencia al choque o la tensión de rotura tras almacenamiento a largo plazo durante ~1000 h a 180 - 200 °C experimenta una caída bastante clara hasta en la mayoría de los casos por debajo del 50 % del valor inicial.
55
60

Por tanto, la presente invención se basaba en el objetivo de poner a disposición un sistema de estabilizador y masas de moldeo termoplásticas que contuvieran un sistema de estabilizador de este tipo, de manera que se permitiera una clara mejora adicional de la estabilización frente al daño termooxidativo en comparación con los sistemas conocidos por el estado de la técnica.
65

Sorprendentemente se encontró ahora que con oxalato de hierro puede conseguirse una clara mejora de la estabilidad de termoplásticos o cuerpos moldeados que van a fabricarse a partir de los mismos frente al daño termooxidativo.

5 La solución del objetivo y por consiguiente objeto de la presente invención es el uso de oxalato de hierro para la estabilización de polímeros termoplásticos o masas de moldeo a base de polímeros termoplásticos y de fibras, láminas o piezas de moldeo que van a fabricarse a partir de los mismos contra el daño termooxidativo y/o contra el daño fotooxidativo.

10 Para la clarificación se menciona que por el contexto de la invención están comprendidos todas las definiciones y parámetros expuestos a continuación, mencionados en general o en intervalos preferentes en combinaciones discrecionales.

Son también objeto de la presente invención masas de moldeo termoplásticas que contienen

15 (1) del 10 % al 99,85 % en peso de un polímero termoplástico o de una combinación de distintos polímeros termoplásticos,
(2) del 0,05 % al 10 % en peso de oxalato de hierro, y
20 (3) del 0,1 % al 70 % en peso de otros aditivos, resultando la suma de los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso.

En una forma de realización preferente, las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención contienen de manera adicional a los componentes (1) a (3) aún (4) del 5 - 70 % en peso de cargas o sustancias de refuerzo, preferentemente fibras de vidrio o fibras de carbono, de manera especialmente preferente fibras de vidrio, reduciéndose las proporciones de los componentes (1) a (3) de modo que la suma de todos los porcentajes en peso resulte 100.

De acuerdo con la invención se prefieren masas de moldeo termoplásticas que contengan

30 (1) del 10 % al 99,75 % en peso de un polímero termoplástico o de una combinación de distintos polímeros termoplásticos,
(2) del 0,05 % al 8 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 3 % en peso de oxalato de hierro, y
35 (3) del 0,1 % al 70 % en peso de otros aditivos, resultando la suma de los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso.

La presente invención se refiere además al uso de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención para la fabricación de fibras, láminas o cuerpos moldeados de cualquier tipo.

40 Sin embargo, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la estabilización térmica de polímeros termoplásticos y fibras, láminas o cuerpos moldeados que van a fabricarse a partir de los mismos, usándose un sistema de estabilizador que contiene al menos oxalato de hierro.

45 Sin embargo, la presente solicitud se refiere también a un procedimiento para la reducción de daños fotooxidativos y/o daños termooxidativos de polímeros termoplásticos, o de láminas, fibras o piezas de moldeo que van a fabricarse a partir de los mismos, añadiéndose al menos oxalato de hierro.

Los polímeros termoplásticos que van a usarse como componente (1) son preferentemente polímeros amorfos, elastómeros termoplásticos o polímeros semi-cristalinos. De manera especialmente preferente se usa el sistema de estabilizador de acuerdo con la invención en polímeros que se usan en aplicaciones de alta temperatura, de manera muy especialmente preferente en polímeros semi-cristalinos con un punto de fusión de al menos 180 °C o polímeros amorfos con una temperatura de transición vítrea de al menos 150 °C.

55 Los polímeros amorfos que van a usarse en particular preferentemente como componente (1) son poliamidas amorfas, poliimididas amorfas, polieterimididas amorfas, polisulfonas amorfas o poliacrilatos amorfos.

60 Los polímeros semi-cristalinos que van a usarse en particular preferentemente como componente (1) son poli(sulfuros de fenileno) semi-cristalinos, poliésteres semi-cristalinos, polietercetonas semi-cristalinas o poliamidas semi-cristalinas, en particular poliésteres semi-cristalinos o poliamidas semi-cristalinas, en particular de manera especialmente preferente poliamidas semi-cristalinas.

En una forma de realización preferente se usa como componente (1) también una combinación de distintos polímeros termoplásticos.

65 En particular de manera muy especialmente preferente se usa como componente (1), o sea como poliamida semi-cristalina, poliamida alifática o semi-aromática, en particular poliamida 6 o poliamida 66 con viscosidades en

disolución relativas en m-cresol de 2,0 a 4,0, en particular de manera muy especialmente preferente poliamida 6 con una viscosidad en disolución relativa en m-cresol de 2,3 - 3,2.

5 En el procedimiento para la determinación de la viscosidad en disolución relativa se miden los tiempos de circulación de un polímero disuelto mediante un viscosímetro de Ubbelohde para determinar a continuación la diferencia de viscosidad entre la solución de polímero y su disolvente, en este caso m-cresol (solución al 1 %). Las normas aplicables son DIN 51562; DIN ISO 1628 o normas correspondientes.

10 Las combinaciones que van a usarse en una forma de realización preferente contienen como componente (1) preferentemente poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 12 o copoliamidas. En una forma de realización preferente como alternativa contienen las combinaciones al menos una de las poliamidas mencionadas y al menos otro polímero termoplástico de la serie de poli(óxido de fenileno), polietileno o polipropileno.

15 Las poliamidas que van a usarse preferentemente en las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención pueden prepararse según distintos procedimientos y pueden sintetizarse a partir de distintos módulos. Para la preparación de poliamidas se conocen una pluralidad de modos de procedimiento, usándose dependiendo del producto final deseado distintos módulos monoméricos, distintos agentes reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular pretendido o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores deseados posteriormente.

20 Los procedimientos técnicamente relevantes para la preparación de las poliamidas preferentes de acuerdo con la invención discurren en la mayoría de los casos a través de la policondensación en la masa fundida. En el contexto de la presente invención se entiende también la polimerización hidrolítica de lactamas como policondensación.

25 Las poliamidas preferentes de acuerdo con la invención son poliamidas parcialmente cristalinas, que se preparan partiendo de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con al menos 5 miembros de anillo o correspondientes aminoácidos. Como productos de partida se tienen en consideración preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos, de manera especialmente preferente ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas, de manera especialmente preferente tetrametilendiamina, hexametilendiamina, 2-metilpentano-1,5-diamina, 1,9-nonanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los isómeros de diamino-diciclohexilmetano, diaminodiclohexilpropano, bis-aminometil-ciclohexano, fenilendiamina, xililendiamina, ácidos aminocarboxílicos, en particular ácido aminocaprónico, o las correspondientes lactamas. Están incluidas las copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

35 Las poliamidas especialmente preferentes de acuerdo con la invención se preparan a partir de caprolactama, de manera muy especialmente preferente a partir de ϵ -caprolactama.

40 En particular se prefieren especialmente además los compuestos que se basan en la mayoría de los casos en PA6, PA66 y otras poliamidas o copoliamidas alifáticas o/y aromáticas, en los que a un grupo poliamida en la cadena polimérica le corresponden de 3 a 11 grupos metileno.

Como componente (2) se usa oxalato de hierro.

45 El oxalato es en esto el anión reductor térmicamente activable que a temperaturas entre 100 °C y 450 °C, preferentemente de 150 °C a 400 °C, de manera especialmente preferente de 200 °C a 400 °C, contrae reacciones con un potencial normal a 25 °C con respecto al electrodo de hidrógeno estándar inferior a 0 V, preferentemente inferior a -0,15 V, de manera especialmente preferente inferior a -0,3 V, con velocidad de reacción suficiente. Como velocidades de reacción suficientes se consideran en el sentido de esta invención velocidades de reacción que durante un espacio de tiempo de una hora conducen a una conversión de al menos el 10 % en mol, preferentemente al menos el 25 % en mol, de manera especialmente preferente al menos el 50 % en mol de la sustancia usada, en este caso del anión reductor térmicamente activable.

55 En particular de manera muy especialmente preferente se usa como componente (2) oxalato de hierro(II) dihidratado.

60 Preferentemente se usa el componente (2) que va a usarse de acuerdo con la invención como polvo, pasta o material compactado. Los polvos preferentes del componente (2) presentan un tamaño de partícula promedio d_{50} de como máximo 1000 μm , preferentemente de 0,1 a 500 μm , de manera especialmente preferente de 0,5 a 250 μm (de acuerdo con la norma ASTM D 1921-89, método A), de manera que se garantice la distribución fina en el termoplástico. Si se usa el componente (2) como pasta o material compactado, entonces pueden usarse los aglutinantes usados habitualmente para la preparación de pastas o materiales compactados, preferentemente ceras, aceites, poliglicoles o compuestos similares eventualmente también en combinaciones en proporciones de cantidad adecuadas.

65

- 5 Como otros aditivos del componente (3) se usa preferentemente al menos una sustancia de la serie de estabilizadores térmicos distintos del componente (2), estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento, modificadores de la resistencia al choque, agentes lubricantes, agentes de desmoldeo, colorantes o pigmentos. Los aditivos mencionados y otros adecuados son estado de la técnica y pueden encontrarse por el experto por ejemplo en *Plastics Additives Handbook*, 5ª edición, Hanser-Verlag, Múnich, 2001, páginas 80-84, 546-547, 688, 872-874, 938, 966. Los aditivos que van a usarse como componente (3) pueden usarse solos o en mezcla o en forma de mezclas básicas.
- 10 Los estabilizadores térmicos adicionales que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo, que son distintos del componente (2), son compuestos de cobre, en particular haluros de cobre en combinación con haluros de metal alcalino, exclusivamente, haluros de metal alcalino y haluros de metal alcalinotérreo, preferentemente cloruro de sodio y cloruro de calcio, cloruro de manganeso, fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos, fosfatos, preferentemente dihidrogenodifosfato de disodio, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas, en particular difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos y/o sus mezclas. De manera especialmente preferente se usa como estabilizador térmico bromuro de potasio y/o yoduro de cobre(I), de manera muy especialmente preferente bromuro de potasio y yoduro de cobre(I).
- 15 Los estabilizadores UV que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo son resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas.
- 20 En el caso de modificadores de la resistencia al choque o modificadores elastoméricos que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como componente (3) se trata muy generalmente de copolímeros que están constituidos preferentemente por al menos dos de la siguiente serie de monómeros: etileno, propileno, butadieno, isobuteno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, estireno, acrilonitrilo y éster de ácido acrílico o éster de ácido metacrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente alcohol. Los copolímeros pueden contener grupos de compatibilización, preferentemente anhídrido de ácido maleico o epóxido.
- 25 Los colorantes o pigmentos que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo son pigmentos inorgánicos, de manera especialmente preferente dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, sulfuro de cinc u hollín, así como pigmentos orgánicos, de manera especialmente preferente ftalocianinas, quinacridonas, perileno así como colorantes, de manera especialmente preferente nigrosina o antraquinonas como colorante así como otros colorantes.
- 30 Los agentes de nucleación que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo son fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio o dióxido de silicio o talco, de manera especialmente preferente talco.
- 35 Los agentes lubricantes y/o de desmoldeo que van a usarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo son ácidos grasos de cadena larga, en particular ácido esteárico, sus sales, en particular estearato de Ca o de Zn así como sus derivados de éster o derivados de amida, en particular etilen-bis-estearilamida, triestearato de glicerina, estearato de estearilo, cera montana, en particular ésteres de ácidos montánicos con etilenglicol así como ceras de polietileno de polipropileno de bajo peso molecular en forma oxidada y no oxidada. Los agentes lubricantes y/o de desmoldeo especialmente preferentes de acuerdo con la invención están contenidos en el grupo de los ésteres o amidas de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C con alcoholes o aminas alifáticas saturadas con 2 a 40 átomos de C. En otra forma de realización preferente, las masas de moldeo de acuerdo con la invención contienen mezclas de los agentes lubricantes y/o de desmoldeo mencionados anteriormente.
- 40 Las cargas y sustancias de refuerzo como componente (4) en el sentido de la presente invención son cargas y sustancias de refuerzo en forma de fibras, en forma de aguja o en forma de partícula. Se prefieren fibras de carbono, esferas de vidrio, ácido silícico amorfo, silicato de calcio, metasilicato de calcio, carbonato de magnesio, caolín, caolín calcinado, creta, cuarzo pulverizado, mica, flogopita, sulfato de bario, feldespato, wollastonita, montmorillonita o fibras de vidrio, de manera especialmente preferente fibras de vidrio, en particular preferentemente fibras de vidrio E. Las sustancias de refuerzo en forma de fibra o en forma de partícula, en una forma de realización preferente para la mejor compatibilidad con termoplásticos, están dotadas de modificaciones de superficie adecuadas, en particular modificaciones de superficie que contienen compuestos de silano.
- 45 Además es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención caracterizado por que se mezclan los componentes (1) a (3) así como eventualmente aún (4) en correspondientes proporciones en peso. Preferentemente se realiza el mezclado de los componentes a temperaturas de 220 °C a 400 °C mediante combinación conjunta, mezclado, amasado, preparación de mezclas, extrusión o laminación de los componentes, de manera especialmente preferente mediante preparación de mezclas en una prensa extrusora de doble husillo que giran en la misma dirección o amasadora Buss. Puede ser ventajoso mezclar previamente los componentes individuales.
- 50
- 55
- 60
- 65

- 5 En una forma de realización preferente se preparan las masas de moldeo de acuerdo con la invención en un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa se mezcla el componente (2) con un polímero termoplástico para dar una mezcla previa y se calienta hasta una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de reacción del componente (2). Pueden mezclarse también otros componentes de la masa de moldeo termoplástica de acuerdo con la invención en esta etapa con el componente (2) y un polímero termoplástico. Preferentemente se realiza esta etapa en una prensa extrusora de doble husillo que giran en la misma dirección, amasadora Buss o prensa extrusora de rodillos planetarios.
- 10 Preferentemente se hace reaccionar en esta primera etapa el componente (2) en una poliamida, preferentemente PA6 o PA66, con una viscosidad en disolución relativa en m-cresol de 2,8 a 5,0, preferentemente de 3,5 a 4,5.
- 15 Preferentemente se calienta en esta primera etapa la mezcla previa de polímero termoplástico y componente (2) así como eventualmente otros componentes hasta una temperatura de 300 °C a 400 °C, de manera especialmente preferente de 320 °C a 390 °C, de manera muy especialmente preferente de 330 °C a 380 °C.
- 20 La mezcla previa contiene en la primera etapa en una forma de realización preferente además del termoplástico y del componente (2) adicionalmente al menos un estabilizador de procesamiento. Como estabilizador de procesamiento se usan preferentemente fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos, fosfatos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas, en particular difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos y/o sus mezclas.
- 25 En la primera etapa se encuentra la proporción del componente (2) en la mezcla previa preferentemente en del 1 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente en del 1 % al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente en del 2 % al 20 % en peso.
- 30 La mezcla previa se hace reaccionar preferentemente en una prensa extrusora de doble husillo, amasadora Buss o prensa extrusora de rodillos planetarios, que está equipada con una función de desgasificación para evacuar los componentes gaseosos que se producen en la reacción del componente (2).
- 35 Como alternativa puede hacerse reaccionar el componente (2) en una sustancia adecuada de los componentes (3) en una prensa extrusora de doble husillo, amasadora Buss u otro aparato que sea adecuado para calentar la mezcla hasta temperaturas por encima de la temperatura de reacción del componente (2). También puede usarse en la primera etapa un procedimiento discontinuo, preferentemente en un autoclave agitador.
- 40 En una forma de realización preferente alternativa se usa el componente (2) en combinación con uno o varios compuestos que aumentan la velocidad de reacción del componente (2). Esto tiene como consecuencia que la reacción del componente (2) es posible a temperaturas más bajas. Los compuestos de este tipo, también designados como activadores, se han descrito por ejemplo en el documento US-A 4438223, cuyo contenido se comprende conjuntamente en su totalidad por la presente invención. Preferentemente se usa como activador al menos un compuesto de la serie hidrogenocarbonato de sodio o potasio, acetato de sodio o potasio, carbonato de sodio o potasio, cloruro de sodio o potasio, bromuro de sodio o potasio, yoduro de sodio o potasio, rodanuro de sodio o potasio o benzoato de sodio o potasio.
- 45 En la segunda etapa, la mezcla previa de la primera etapa se mezcla con los componentes restantes de la masa de moldeo termoplástica de acuerdo con la invención según los procedimientos descritos anteriormente.
- 50 Las masas de moldeo termoplásticas que van a prepararse de acuerdo con la invención pueden procesarse según procedimientos que se conocen por el experto, en particular mediante moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado.
- 55 Puede ser ventajoso fabricar piezas de moldeo o productos semiacabados a partir de una mezcla física preparada a temperatura ambiente, preferentemente de 0 °C a 40 °C, una denominada mezcla seca, de componentes previamente mezclados y/o de componentes individuales.
- 60 Las piezas de moldeo que van a fabricarse de acuerdo con la invención a partir de las masas de moldeo pueden usarse preferentemente en la industria automovilística, eléctrica, electrónica, de la telecomunicación, solar, de la tecnología de la información, informática, en el hogar, deporte, en la medicina o en la industria de productos recreativos: en particular pueden usarse masas de moldeo de acuerdo con la invención para aplicaciones, para las que se requiere una alta estabilidad contra el envejecimiento térmico. Para las aplicaciones de este tipo se prefiere el uso para piezas de moldeo en vehículos, en particular en automóviles (KFZ), en particular en el compartimento del motor de KFZ. La presente invención se refiere por tanto también al uso de masas de moldeo termoplásticas que contienen el sistema de estabilizador que va a usarse de acuerdo con la invención para la fabricación de piezas de moldeo y artículos con elevada estabilidad contra el daño termooxidativo y/o daño fotooxidativo, preferentemente de piezas de moldeo para automóviles (KFZ), en particular preferentemente para el compartimento del motor de KFZ.
- 65 Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención son adecuadas además también para aplicaciones o piezas de moldeo o artículos, donde se requiere adicionalmente a la estabilidad termooxidativa una

estabilidad contra el daño fotooxidativo, preferentemente plantas solares.

5 La invención se refiere además al uso de las fibras, láminas o cuerpos moldeados que van a fabricarse de acuerdo con la invención para la fabricación de artículos para la industria eléctrica, electrónica, de la telecomunicación, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas o para la industria de productos recreativos, de manera especialmente preferente para automóviles, de manera muy especialmente preferente para el compartimento del motor de automóviles.

Ejemplos

10 Para la confirmación de las ventajas de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se preparó en primer lugar una mezcla previa con un 5 % de oxalato de hierro y a continuación las masas de moldeo termoplásticas. En el caso de las indicaciones en [%] se trata siempre de porcentaje en peso.

15 Preparación de una mezcla previa con el 5 % de oxalato de hierro

20 Se mezcló un 5 % en peso de oxalato de hierro con un 95 % en peso de una poliamida PA6 A en una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 26 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 370 °C, se descargó como cordón en un baño de agua, se enfrió hasta obtener la capacidad de granulación y se granuló. El granulado se secó durante dos días a 70 °C en el armario de secado a vacío.

Preparación de las masas de moldeo termoplásticas

25 Los componentes individuales se mezclaron en una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK 26 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 280 °C, se descargaron como cordón en un baño de agua, se enfriaron hasta obtener la capacidad de granulación y se granularon. El granulado se secó durante dos días a 70 °C en el armario de secado a vacío.

30 **Tabla 1:** Composiciones de las masas de moldeo (todas las indicaciones en % en peso).

| Ingrediente | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo 1 |
|---|------------------------------|------------------|
| fibra de vidrio | 30,000 | 30,000 |
| PA6 B | 69,680 | 59,820 |
| microtalco | 0,020 | 0,020 |
| cera de éster montánico | 0,160 | 0,160 |
| bromuro de potasio | 0,100 | |
| yoduro de cobre(I) | 0,040 | |
| mezcla previa del 5 % de oxalato de hierro en PA6 A | | 10,000 |

Materiales usados:

35 PA6 A: poliamida 6, lineal con una viscosidad en disolución relativa de una solución al 1 % en m-cresol de 4,0

PA6 B: poliamida 6, lineal con una viscosidad en disolución relativa de una solución al 1 % en m-cresol de 2,9

Cera de éster montánico, por ejemplo Licowax® E de Clariant GmbH

40 Fibras de vidrio, por ejemplo CS7928 de Lanxess Deutschland GmbH

Bromuro de potasio, d₉₉ < 70 µm

Yoduro de cobre(I), d₉₉ < 70 µm

45 Oxalato de hierro, por ejemplo oxalato de hierro(II) dihidratado de VWR International GmbH

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo termoplásticas que contienen

- 5 (1) del 10 % al 99,85 % en peso de un polímero termoplástico o de una combinación de distintos polímeros termoplásticos,
(2) del 0,05 % al 10 % en peso de oxalato de hierro y
(3) del 0,1 % al 70 % en peso de otros ingredientes, resultando la suma de todos los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso.

10 2. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** como componente (2) se usa oxalato de hierro(II) dihidratado.

15 3. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** como componente (1) se usan poliamidas o poliésteres, preferentemente poliamidas semi-cristalinas o poliésteres semi-cristalinos.

20 4. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que** contienen como componente (1) poliamidas alifáticas o semi-aromáticas, preferentemente poliamidas preparadas a partir de uno o varios de los monómeros ε-caprolactama, ácido adípico, ácido tereftálico, hexametildiamina, tetrametilendiamina o 2-metilpentano-1,5-diamina, de manera especialmente preferente PA6, PA66 o una copoliamida de PA6 o PA66.

25 5. Masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen como componente (3) al menos un aditivo de la serie de estabilizadores térmicos distintos del componente (2), estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, agentes antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, coadyuvantes de procesamiento, modificadores de la resistencia al choque, agentes lubricantes, agentes de desmoldeo, colorantes o pigmentos.

30 6. Uso de oxalato de hierro para la estabilización de polímeros termoplásticos así como fibras, láminas o piezas de moldeo que van a fabricarse a partir de los mismos contra el daño termooxidativo y/o fotooxidativo.

35 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** en el caso de las láminas, las fibras o las piezas de moldeo se trata de artículos para la industria eléctrica, electrónica, de la telecomunicación, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas o para la industria de productos recreativos, de manera especialmente preferente para automóviles, de manera muy especialmente preferente para el compartimento del motor de automóviles.

40 8. Fibras, láminas o cuerpos moldeados **caracterizados por que** se obtienen mediante moldeo por inyección, extrusión o moldeo por soplado de las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5.

45 9. Procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** los componentes (1) a (3) se mezclan en correspondientes proporciones en peso, preferentemente a una temperatura de 220 °C a 400 °C, de manera especialmente preferente mediante combinación, mezclado, amasado, preparación de mezclas, extrusión o laminación.

50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** en una primera etapa se mezcla previamente el componente (2) con un polímero termoplástico, la mezcla previa se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de reacción del componente (2) y a continuación se mezcla la mezcla previa con los otros componentes de la masa de moldeo termoplástica.

11. Procedimiento para la reducción de daños fotooxidativos y/o daños termooxidativos de polímeros termoplásticos o de láminas, fibras o piezas de moldeo que van a fabricarse a partir de los mismos, **caracterizado por que** se añade oxalato de hierro al polímero termoplástico.