

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 528**

51 Int. Cl.:

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2013 E 13709478 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2828326**

54 Título: **Materiales de moldeo termoplásticos**

30 Prioridad:

21.03.2012 EP 12160536

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

18.05.2016

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 2 570 528 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

Materiales de moldeo termoplásticos

5 La presente invención se refiere a una mezcla de sustancias que contiene una combinación de al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente y al menos un poliol, al uso de esta mezcla de sustancias como sistema de estabilizador para materiales de moldeo termoplásticos o fibras, láminas o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos frente a daños termooxidativos y/o fotooxidativos, a un procedimiento para la producción de estos materiales de moldeo termoplásticos y las fibras, láminas y piezas
10 moldeadas que van a producirse a partir de los mismos así como, a su vez, sus usos. Polímeros termoplásticos, por ejemplo poliamidas o poliéster se utilizan con frecuencia como materiales para piezas moldeadas que, durante su vida útil están expuestos a temperaturas elevadas durante un periodo de tiempo más largo. Para una pluralidad de aplicaciones es a este respecto es necesario que los materiales sean suficientemente estables frente al daño termooxidativo que aparece a este respecto, en particular para aplicaciones en el compartimento de motor de
15 automóviles.

Materiales de moldeo termoplásticos y sus productos secundarios muestran en general un empeoramiento de sus propiedades mecánicas cuando se exponen durante un periodo de tiempo más largo a temperaturas elevadas. Este efecto se basa principalmente en el daño oxidativo del polímero a temperaturas elevadas (daño termooxidativo). Un
20 periodo de 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 superior a 80 °C, en particular temperaturas en el intervalo de 180 - 200°C.

La estabilidad de materiales de moldeo termoplásticos y sus productos secundarios frente a daño termooxidativo se evalúa habitualmente mediante la comparación de propiedades mecánicas, en particular la resistencia al choque, la tensión y alargamiento de rotura medida en el ensayo de tracción según la norma ISO 527 así como el módulo E a temperatura definida durante un periodo de tiempo definido.
25

Se conocen numerosos sistemas para la estabilización de polímeros termoplásticos, también denominados materiales termoplásticos, así como sus productos secundarios frente a daño termooxidativo y la degradación molecular resultante de ello y se describieron en la bibliografía. Un resumen se encuentra en "Plastic Additives Handbook" (5ª edición, Herausgeber: Hans Zweifel, Carl Hanser Verlag, Múnich 2001) en las páginas 10 a 19 y 40 a 92. En materiales termoplásticos técnicos, en particular poliamidas, se utilizan habitualmente antioxidantes a base de fenoles con impedimento estérico o aminas aromáticas como estabilizadores orgánicos o sistemas a base de compuestos de cobre como estabilizadores inorgánicos. Los estabilizadores orgánicos mencionados se utilizan en general para temperaturas hasta aproximadamente 120 °C, algunos son aún eficaces también a temperaturas más altas. Una estabilización efectiva a temperaturas más altas hasta aproximadamente 140 °C se consigue habitualmente mediante sistemas de estabilizador a base de mezclas de halogenuros de cobre y halogenuros alcalinos.
30
35

En los últimos años han aumentado claramente los requisitos en cuanto a las temperaturas de uso, a las que polímeros termoplásticos tal como poliamidas son aún suficientemente estables. En muchas aplicaciones se requiere una estabilización térmica a largo plazo frente a la degradación termooxidativa a 160°C o también 180 - 200°C.
40
45

El documento DE-4305166 A1 describe una mejora de las estabilizaciones térmicas a base de cobre mediante adición de agentes de reducción fuertes, que lleva 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*, presenta una actividad claramente menor con respecto a una estabilización térmica.
50

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

El uso de polioles, también denominados polialcoholes o alcoholes polihidroxilados, en materiales de moldeo termoplásticos, en particular a base de poliamidas, se describe por ejemplo en el documento EP1041109 A2. En este caso se utilizan polioles para la mejora del flujo de materiales de moldeo de poliamida.

Por lo demás, el documento DE 10 2004 019716 A divulga una mezcla de sustancias que contiene un poliol y un fosfinato como agente protector contra la llama para poliéster y poliamidas.
60

El documento WO 2009/086035 A1 divulga una mezcla de sustancias que contiene dipentaeritritol y un fosfinato como agente protector contra la llama para poliuretano termoplástico.

El documento WO 2006/121549 A1 divulga una mezcla de sustancias que contiene pentaeritritol o dipentaeritritol y un fosfinato como agente protector contra la llama para poliuretano termoplástico.
65

5 La degradación termooxidativa de materiales de moldeo termoplásticos así como sus productos secundarios a temperaturas elevadas durante un periodo de tiempo más largo, no puede impedirse sino solo retrasarse temporalmente en general con sistemas de estabilizador. Los requisitos en cuanto a los materiales de moldeo termoplásticos o en cuanto a las piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos en aplicaciones de alta temperatura no se satisfacen aún con los sistemas conocidos por el estado de la técnica. De este modo, por ejemplo la resistencia al choque o la tensión de rotura experimentan una caída bastante clara hasta al menos por debajo del 50 % del valor de partida después de ~1000 h de almacenamiento a largo plazo a 180 - 200°C.

10 La presente invención se basaba por lo tanto en el objetivo de proporcionar un sistema de estabilizador y materiales de moldeo termoplásticos que contienen un sistema de estabilizador de este tipo, mediante lo cual se permite una clara mejora de la estabilización frente a daño termooxidativo en comparación con los sistemas conocidos por el estado de la técnica.

15 Sorprendentemente se descubrió ahora que con la combinación de al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente y al menos un poliol puede conseguirse una clara mejora de la estabilidad de materiales termoplásticos o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos frente a daño termooxidativo.

20 La solución del objetivo y por lo tanto objetivo de la presente invención es el uso de una combinación de al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente y al menos un poliol para la estabilización de polímeros termoplásticos o materiales de moldeo a base de polímeros termoplásticos y fibras, láminas o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos frente al daño termooxidativo y/o daño fotooxidativo con la condición de que la estructura molecular del al menos un poliol contiene al menos dos grupos hidroxilo, como catión metálico hierro y como anión reductor activable térmicamente se utiliza formiato u oxalato.

25 Para la aclaración hay que señalar que todas las definiciones y todos los parámetros expuestos a continuación por el contexto de la invención, generales o mencionados en intervalos de preferencia, están comprendidos en cualquier combinación.

30 Son objeto de la presente solicitud además mezclas de sustancias, también denominadas sistemas de estabilizador, que contienen al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente y al menos un poliol, conteniendo la estructura molecular del al menos un poliol al menos dos grupos hidroxilo y utilizándose como catión metálico hierro y como anión reductor activable térmicamente formiato u oxalato.

35 También son objeto de la presente invención materiales de moldeo termoplásticos que contienen

(1) del 10 al 99,75 % en peso de un polímero termoplástico o de una combinación de diferentes polímeros termoplásticos,

40 (2) del 0,05 al 10 % en peso de al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente,

(3) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un poliol, conteniendo la estructura molecular del al menos un poliol al menos dos grupos hidroxilo, y

45 (4) del 0,1 al 70 % en peso de aditivos adicionales, siendo la suma de los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso, con la condición de que como catión metálico se utiliza hierro y como anión reductor activable térmicamente formiato u oxalato.

50 En una forma de realización preferida, los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención contienen además de los componentes (1) a (4) también (5) el 5 - 70 % en peso sustancias de refuerzo o de relleno, preferentemente fibras de vidrio o fibras de carbón, de manera especialmente preferente fibras de vidrio, reduciéndose los porcentajes de los componentes (1) a (4) de modo que la suma de todos los porcentajes en peso da como resultado 100.

55 De acuerdo con la invención se prefieren materiales de moldeo termoplásticos que contienen

(1) del 10 al 99,75 % en peso de un polímero termoplástico o de una combinación de diferentes polímeros termoplásticos,

60 (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 al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente,

65 (3) del 0,1 al 8 % en peso, preferentemente del 0,2 al 7 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 al 5 % en peso de al menos un poliol, conteniendo la estructura molecular del al menos un poliol al menos dos grupos hidroxilo, y

(4) del 0,1 al 70 % en peso de aditivos adicionales, siendo la suma de los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso, con la condición de que como catión metálico se utilice hierro y como anión reductor activable térmicamente se utilice formiato u oxalato.

5 La presente invención se refiere además al uso de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención para la producción de fibras, láminas o piezas moldeadas de cualquier tipo.

La presente invención se refiere en cambio también a un procedimiento para la termoestabilización de polímeros termoplásticos y fibras, láminas o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos, utilizándose un sistema de estabilizador que contiene al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente y al menos un poliol, conteniendo la estructura molecular del al menos un poliol al menos dos grupos hidroxilo, con la condición de que como catión metálico se utilice hierro y como anión reductor activable térmicamente se utilice formiato u oxalato.

15 Los polímeros termoplásticos que van a utilizarse como componente (1) son preferentemente polímeros amorfos, elastómeros termoplásticos o polímeros semi-cristalinos. De manera especialmente preferente, el sistema de estabilizador de acuerdo con la invención se emplea en polímeros, que se utilizan en aplicaciones a alta temperatura, de manera muy especialmente preferente en polímeros semi-cristalinos, en particular 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.

Polímeros amorfos que van a utilizarse en particular de manera especialmente preferente como componente (1) son poliamidas amorfas, poliimidas amorfas, polieterimidas amorfas, polisulfonas amorfas o poliarilatos amorfos.

25 Polímeros semi-cristalinos que van a utilizarse en particular de manera especialmente preferente como componente (1) son poli(sulfuros de fenileno), poliésteres, polietercetonas o poliamidas semi-cristalinas.

En una forma de realización preferida se utiliza como componente (1) también una combinación de diferentes polímeros termoplásticos.

30 En particular de manera muy especialmente preferente como componente (1) se utiliza poliamida alifática o semiaromática, 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.

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

40 Las combinaciones que van a utilizarse en una forma de realización preferida contienen como componente (1) preferentemente poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamida 12 o copoliamidas. En una forma de realización alternativamente preferida, las combinaciones contienen al menos una de las poliamidas mencionadas y al menos un polímero termoplástico adicional de la serie poli(óxido de fenileno), polietileno o polipropileno.

45 Las poliamidas que van a utilizarse preferentemente en los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención pueden producirse de acuerdo con distintos procedimientos y sintetizarse a partir de diferentes elementos constructivos. Para la producción de poliamidas se conocen una pluralidad de modos de proceder, utilizándose en función de punto final deseado diferentes elementos constructivos monoméricos, distintos reguladores de cadena para el ajuste de un peso molecular pretendido o también monómeros con grupos reactivos para tratamientos posteriores proyectados posteriormente.

50 Los procedimientos técnicamente relevantes para la producción de las poliamidas que van a utilizarse preferentemente transcurren en la mayoría de los casos a través de la policondensación en la masa fundida. En el contexto de la presente invención se entiende como policondensación también la polimerización hidrolítica de lactamas.

55 Poliamidas preferidas 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 aminoácidos correspondientes. Como eductos se tienen en cuenta 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-metilpentan-1,5-diamina, 1,9-nonandiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los isómeros diamino-diciclohexilmetano, diaminodiciclohexilpropano, bis-aminometil-ciclohexano, fenilendiamina, xililendiamina, ácidos aminocarboxílicos, en

particular ácido aminocaproico, o las lactamas correspondientes. Están incluidas copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

5 De acuerdo con la invención se preparan poliamidas especialmente preferidas a partir de caprolactama, de manera muy especialmente preferente a partir de ϵ -caprolactama.

Se prefieren en particular de manera especialmente preferente 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 un grupo poliamida en la cadena de polímero aparecen de 3 a 11 grupos metileno.

10 Como componente (2) se usa al menos una sal de cationes metálicos con aniones reductores activables térmicamente. De acuerdo con la invención se usan cationes hierro.

15 Como aniones reductores activables térmicamente se tienen en cuenta en el sentido de la invención aquellos que a temperaturas entre 100 y 450 °C, preferentemente de 150 a 400 °C, de manera especialmente preferente de 200 a 400 °C, experimentan 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 tienen en cuenta en el sentido de esta invención velocidades de reacción que a lo largo de un periodo de tiempo de una hora llevan a una conversión de al menos el 10 % en moles, preferentemente al menos el 25 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 50 % en moles de la sustancia utilizada, en este caso el anión reductor activable térmicamente.

De acuerdo con la invención se usan sales con aniones formiato u oxalato, en particular sales con formiato.

25 En una forma de realización de la presente invención se utiliza como componente (2) al menos un formiato.

En una forma de realización de la presente invención se utiliza como componente (2) al menos un oxalato. En particular se utiliza preferentemente como componente (2) al menos una sal del grupo de oxalato de hierro y formiato de hierro. En particular como componente (2) se utiliza formiato de hierro. En particular de manera especialmente preferente se usa formiato de hierro, en el que los cationes hierro se encuentran en los estados de oxidación +2 o +3. En particular de manera muy especialmente preferente se usa formiato de hierro, en el que al menos el 50 % en moles, en particular de manera muy especialmente preferente al menos el 70 % en moles de los cationes hierro se encuentra en el estado de oxidación +3.

35 Preferentemente, el componente (2) que va a utilizarse de acuerdo con la invención se utiliza como polvo, pasta o compactado. Polvos preferidos del componente (2) presentan un tamaño de partícula medio d_{50} de como máximo 1000 μm , preferentemente de 0,1 a 500 μm , de manera especialmente preferente de 0,5 a 250 μm (según la norma ASTM D 1921-89, Método A) mediante lo cual se garantiza la distribución fina en el material termoplástico. Si se utiliza el componente (2) como pasta o compactado, entonces pueden utilizarse los aglutinantes utilizados habitualmente para la producción de pastas o compactados, preferentemente ceras, aceites, poliglicoles o compuestos similares opcionalmente también en combinaciones en porcentajes de cantidades adecuadas.

45 Los polioles que van a utilizarse como componentes (3) de acuerdo con la invención se conocen también con los nombres "polialcohol" o "alcohol polihidroxilado". En el caso de los polioles que van a utilizarse de acuerdo con la invención se trata de moléculas orgánicas con al menos dos grupos hidroxilo por molécula. El poliol tiene preferentemente una estructura alifática o aromática o una combinación de las dos características.

50 En una forma de realización alternativamente preferida, las cadenas alifáticas de un poliol que va a utilizarse de acuerdo con la invención contienen, además de átomos de carbono también heteroátomos, preferentemente nitrógeno, oxígeno o azufre. Los polioles que van a utilizarse de acuerdo con la invención tienen, en una forma de realización preferida, además de los grupos hidroxilo, además grupos funcionales adicionales, preferentemente grupos éter, grupos ácido carboxílico, grupos amida o grupos éster.

55 Polioles que van a utilizarse de manera especialmente preferente con más de dos grupos hidroxilo son aquellos polioles con tres grupos hidroxilo de la serie glicerol, trimetilolpropano, 2,3-di-(2'-hidroxietil)-ciclohexano-1-ol, hexano-1,2,6-triol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano, 3-(2'-hidroxi-etoxi)-propano-1,2-diol, 3-(2'-hidroxipropoxi)-propano-1,2-diol, 2-(2'-hidroxietoxi)-hexano-1,2-diol, 6-(2'-hidroxipropoxi)-hexano-1,2-diol, 1,1,1-tris-[(2'-hidroxietoxi)-metil]-etano, 1,1,1-tris-2'-hidroxipropoxi-metil-propano, 1,1,1-tris-(4'-hidroxifenil)-etano, 1,1,1-tris-(hidroxifenil)-propano, 1,1,3-tris-(dihidroxi-3-metilfenil)-propano, 1,1,4-tris-(dihidroxi-fenil)-butano, 1,1,5-tris-(hidroxifenil)-3-metilpentano, di-trimetilolpropano, etoxilatos y propoxilatos del trimetilolpropano.

65 Polioles especialmente preferidos con más de tres grupos hidroxilo son polioles de la serie D-manitol, D-sorbitol, dulcitol, arabitól, inositol, xilitol, talitol, alitol, altritol, adonitol, eritritol, treitol, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol, así como polioles del grupo de los monosacáridos, en particular manosa, glucosa, galactosa, fructosa, D-xilosa, arabinosa, D-idosa, D-eritrosa, D-treosa, D-ribosa, D-lixosa, D-alosa, D-altrosa, D-gulosa, D-talosa, D-ribulosa, D-eritrolulosa, D-xilulosa, D-psicosa, D-sorbosa, D-tagatosa, ácido D-glucónico, ácido de D-azúcar,

ácido de D-manoazúcar, ácido místico, ácido D-glucurónico, ácido D-manónico, ácido ascórbico, D-glucosamina, D-galactosamina.

5 Así mismo, polioles especialmente preferidos son aquellos de las series de los sacáridos oligoméricos o poliméricos, en particular ciclodextrinas, sacarosa, azúcar de la leche, lactosa, sacarosa, trehalosa, rafinosa maltosa, almidón (amilosa, amilopectina), pectinas, quitina, glicógeno, inulina, hemicelulosa o celulosa.

10 Polioles adicionales preferidos de acuerdo con la invención con más de tres grupos hidroxilo son polioles oligoméricos o poliméricos, que no son del grupo de los sacáridos. De acuerdo con la invención se abarcan entre ellos todos los polioles oligoméricos o poliméricos con un peso molecular adecuado, que o bien porta uno o varios grupos hidroxilo en una de sus unidades monoméricas, que se mantiene después de tener lugar la polimerización, o también aquellos oligómeros o polímeros, que se han funcionalizado con grupos hidroxilo en una etapa después de la polimerización, preferentemente mediante una reacción análoga a la polimerización, en particular mediante saponificación de ésteres. En particular preferentemente se utilizan a partir de ahí poliéster-polioles, poliéter-polioles, resinas de fenol-formaldehído (novolacas), poli(alcohol vinílico), copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH) o terpolímeros de etileno, alcohol vinílico así como un compuesto adicional con al menos un doble enlace, preferentemente más de un doble enlace.

20 En particular polioles que van a utilizarse de manera especialmente preferente como componente (3) son aquellos con más de tres grupos hidroxilo. De manera muy especialmente preferente se utiliza al menos un poliol de la serie pentaeritriol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, di-trimetilolpropano y copolímeros de etileno-alcohol vinílico, en particular se prefieren especialmente dipentaeritritol o tripentaeritritol, en particular se prefiere muy especialmente tripentaeritritol.

25 Aditivos adicionales como componente (4) en el sentido de la presente invención son preferentemente sustancias de la serie termoestabilizadores, que no entran en la definición del sistema de estabilizador que va a utilizarse de acuerdo con la invención, estabilizadores UV, estabilizadores de rayos gamma, estabilizadores frente a la hidrólisis, antiestáticos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, agentes auxiliares de procesamiento, modificadores de resistencia al choque, lubricantes, agentes de desmoldeo, colorantes o pigmentos. Los aditivos adecuados adicionales y mencionados 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 utilizarse como componente (4) pueden utilizarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre.

35 Termoestabilizadores adicionales que van a utilizarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo, que no entran en la definición mencionada anteriormente del sistema de estabilizador que va a utilizarse de acuerdo con la invención, son compuestos de cobre, en particular halogenuros de cobre en combinación con halogenuros de metal alcalino, halogenuros de metal alcalinotérreo y de metal alcalinotérreo, preferentemente cloruro de sodio o cloruro de calcio, cloruro de manganeso, fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, fosfatos, preferentemente dihidrogenodifosfato de disodio, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas, en particular difenilaminas, resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos y/o sus mezclas.

45 Estabilizadores UV que van a utilizarse de acuerdo con la invención preferentemente como aditivo son resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas.

50 En el caso de modificadores de resistencia al choque o modificadores elastoméricos que van a utilizarse preferentemente de acuerdo con la invención como componente (4) se trata muy en general de copolímeros, que están contruidos 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 de alcohol. Los copolímeros pueden contener grupos de compatibilización, preferentemente anhídrido de ácido maleico o epóxido.

55 Colorantes o pigmentos que van a utilizarse preferentemente de acuerdo con la invención como aditivo son pigmentos inorgánicos, de manera especialmente preferente dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, sulfuro de zinc o negro de humo, 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.

60 Agentes de nucleación que van a utilizarse de acuerdo con la invención como aditivo son fenilfosfinato de sodio o de calcio, óxido de aluminio o dióxido de silicio o talco, de manera especialmente preferente talco.

65 Lubricantes y/o agentes de desmoldeo que van a utilizarse preferentemente acuerdo con la invención como aditivo son ácidos grasos de cadena larga, en particular ácido esteárico, sus sales, en particular estearato de Ca o Zn así como sus derivados de éster o derivados de amida, en particular etilen-bis-estearilamida, triestearato de glicerol, estearato de estearilo, cera de Montana, en particular ésteres de ácidos de Montana con etilenglicol así como ceras

5 polietileno o polipropileno de bajo peso molecular en forma oxidada y no oxidada. Lubricantes y/o agentes de desmoldeo especialmente preferidos de acuerdo con la invención están contenidos en el grupo de los ésteres o amidas de ácidos carboxílicos saturados o insaturados con 8 a 40 átomos de C con alcoholes saturados alifáticos o aminas con 2 a 40 átomos de C. En una de realización preferida adicional, los materiales de moldeo de acuerdo con la invención contienen mezclas de los lubricantes y/o agentes de desmoldeo mencionados anteriormente.

10 Sustancias de relleno y de refuerzo como componente (5) en el sentido de la presente invención son sustancias de relleno y de refuerzo en forma de fibra, aciculares 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 de vidrio E. Las sustancias de refuerzo en forma de fibra o en forma de partícula, en una forma de realización preferida, para la mejor compatibilidad con materiales termoplásticos, están dotadas de compuestos de silano que contienen modificaciones superficiales adecuadas, en particular modificaciones superficiales.

15 Así mismo, es objetivo de la presente invención un procedimiento para la producción de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención caracterizado por que se mezclan los componentes (1) a (4) así como opcionalmente también (5) en porcentajes en peso correspondientes. Preferentemente el mezclado de los componentes se produce a temperaturas de 220 a 400°C mediante entremezclado conjunto, mezclado, amasado, combinación, extrusión o laminación de los componentes, de manera especialmente preferente mediante combinación en una extrusora de dos árboles corrotantes o amasadora Buss.

20 Puede ser ventajoso mezclar previamente los componentes individuales. En una forma de realización preferida, los materiales de moldeo de acuerdo con la invención se producen en un proceso de dos etapas. En la primera etapa se mezcla el componente (2) con un polímero termoplástico para dar una premezcla y se calienta hasta una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura de conversión del componente (2). Pueden mezclarse también otros componentes del material de moldeo termoplástico de acuerdo con la invención en esta etapa con el componente (2) y un polímero termoplástico. Preferentemente, esta etapa se lleva a cabo en una extrusora de dos árboles corrotantes, amasadora Buss o extrusora de cilindros planetarios.

25 Preferentemente, en esta primera etapa, el componente (2) se convierte 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.

30 Preferentemente, en esta primera etapa se calienta la premezcla de material termoplástico y componente (2) así como opcionalmente otros componentes hasta una temperatura de 300 a 400 °C, de manera especialmente preferente de 320 a 390 °C, de manera muy especialmente preferente de 330 a 380 °C.

35 La premezcla contiene en la primera etapa en una forma de realización preferida, además del material termoplástico y del componente (2) adicionalmente al menos un estabilizador de procesamiento. Como estabilizador de procesamiento se utilizan preferentemente fenoles con impedimento estérico y/o fosfitos, fosfatos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas, en particular difenilaminas, resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles o benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos y/o sus mezclas.

40 En la primera etapa, el porcentaje del componente (2) en la premezcla se encuentra preferentemente en del 1 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1 al 30 % en peso, de manera muy especialmente preferente en del 2 al 20 % en peso. La premezcla se convierte preferentemente en una extrusora de dos árboles, amasadora Buss o extrusora de cilindros planetarios, que está equipada con una función de desgasificación, para evacuar los componentes gaseosos que se generan durante la conversión del componente (2).

45 Como alternativa, el componente (2) puede convertirse en una sustancia adecuada de los componentes (3) o (4) en una extrusora de dos árboles, amasadora Buss u otro aparato, que es adecuado para calentar la mezcla hasta temperaturas por encima de la temperatura de conversión del componente (2). También puede emplearse en la primera etapa un procedimiento discontinuo, por ejemplo en un autoclave agitador.

50 En una forma de realización preferida alternativa, el componente (2) se utiliza en combinación con uno o varios compuestos que aumentan la velocidad de conversión del componente (2). Esto tiene como consecuencia que la conversión del componente (2) es posible a temperaturas más bajas. Compuestos de este tipo, también denominados activadores, se describen por ejemplo en el documento US-A 4438223, cuyo contenido se abarca conjuntamente en su totalidad por la presente invención. Preferentemente se utiliza como activador al menos un compuesto de la serie hidrogenocarbonato de sodio o de potasio, acetato de sodio o de potasio, carbonato de sodio o de potasio, cloruro de sodio o de potasio, bromuro de sodio o de potasio, yoduro de sodio o de potasio, tiocianato de sodio o de potasio o benzoato de sodio o de potasio.

55 En la segunda etapa, se mezcla la premezcla procedente de la primera etapa con el resto de los componentes del material de moldeo termoplástico de acuerdo con la invención de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Los materiales de moldeo termoplásticos que van a producirse de acuerdo con la invención pueden

procesarse de acuerdo con procedimientos que son conocidos por el experto, en particular mediante fundición inyectada, extrusión o moldeo por soplado. Puede ser ventajoso producir directamente piezas moldeadas o productos semiacabados a partir de una mezcla física producida a temperatura ambiente, preferentemente de 0 a 40°C, una denominada mezcla seca, de componentes premezclados y/o componentes individuales.

5 Los productos secundarios que van a producirse de acuerdo con la invención a partir de los materiales de moldeo, en particular piezas moldeadas, pueden emplearse preferentemente en la industria automovilística, eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, solar, tecnología de la información, informática, en el hogar, deporte, en la medicina o en la industria del entretenimiento. En particular, pueden utilizarse materiales de moldeo de acuerdo con la invención para aplicaciones, para las que es necesaria una alta estabilidad frente al envejecimiento al calor. Para aplicaciones de este tipo se prefiere el uso para piezas moldeadas en vehículos, en particular en automóviles (KFZ), en particular en compartimento de motor de automóvil.

15 La presente invención se refiere por lo tanto también al uso de materiales de moldeo termoplásticos que contienen el sistema de estabilizador que va a utilizarse de acuerdo con la invención para la producción de piezas moldeadas y artículos con estabilidad elevada frente al daño termooxidativo, preferentemente de piezas moldeadas para automóviles (KFZ), en particular preferentemente para el compartimento de motor de automóviles. Los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la invención son adecuados además también para aplicaciones o piezas moldeadas o artículos, donde además de la estabilidad termooxidativa es necesaria una estabilidad frente al daño fotooxidativo, preferentemente instalaciones solares.

Mezclas de sustancias preferidas de acuerdo con la invención contienen sales con cationes metálicos de los metales de transición de los grupos 8 a 10 del sistema periódico preferentemente sales cationes cobre o cationes hierro, de manera especialmente preferente sales con cationes hierro.

25 Las mezclas de sustancias de acuerdo con la invención contienen como sal formiato de hierro u oxalato de hierro, en particular formiato de hierro.

30 Las mezclas de sustancias preferidas de acuerdo con la invención contienen al menos un poliol de la serie glicerol, trimetilolpropano, 2,3-di-(2'-hidroxietil)-ciclohexan-1-ol, hexano-1,2,6-triol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano, 3-(2'-hidroxietoxi)-propano-1,2-diol, 3-(2'-hidroxipropoxi)-propano-1,2-diol, 2-(2'-hidroxietoxi)-hexano-1,2-diol, 6-(2'-hidroxipropoxi)-hexano-1,2-diol, 1,1,1-tris-[(2'-hidroxietoxi)-metil]-etano, 1,1,1-tris-2'-hidroxipropoxi-metil-propano, 1,1,1-tris-(4'-hidroxifenil)-etano, 1,1,1-tris-(hidroxifenil)-propano, 1,1,3-tris-(dihidroxi-3- metilfenil)-propano, 1,1,4-tris-(dihidroxi-3- metilfenil)-butano, 1,1,5-tris-(hidroxifenil)-3-metilpentano, di-trimetilolpropano, etoxilatos y propoxilatos del trimetilolpropano o de la serie D-manitol, D-sorbitol, dulcitol, arabitol, inositol, xilitol, talitol, alitol, altritol, adonitol, eritritol, treitol, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol, así como polioles del grupo de los monosacáridos, en particular manosa, glucosa, galactosa, fructosa, D-xilosa, arabinosa, D-idosa, D-eritrosa, D-treosa, D-ribosa, D-lixosa, D-alosa, D-altrosa, D-gulosa, D-talosa, D-ribulosa, D-eritruulosa, D-xilulosa, D-psicosa, D-sorbosa, D-tagatosa, ácido D-glucónico, ácido de D-azúcar, ácido de D-manoazúcar, ácido místico, ácido D-glucurónico, ácido D-manónico, ácido ascórbico, D-glucosamina, D-galactosamina o de las series de los sacáridos oligoméricos o poliméricos, en particular ciclodextrinas, sacarosa, azúcar de la leche, lactosa, sacarosa, trehalosa, rafinosa maltosa, almidón (amilosa, amilopectina), pectinas, quitina, glicógeno, inulina, hemicelulosa o celulosa así como polioles oligoméricos o poliméricos, que no son del grupo de los sacáridos.

45 Las mezclas de sustancias especialmente preferidas de acuerdo con la invención contienen al menos un poliol de la serie pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, di-trimetilolpropano y copolímeros de etileno-alcohol vinílico, preferentemente dipentaeritritol o tripentaeritritol, de manera especialmente preferente tripentaeritritol.

50 Las mezclas de sustancias muy especialmente preferidas de acuerdo con la invención contienen formiato de hierro y dipentaeritritol y/o tripentaeritritol, en particular preferentemente formiato de hierro y dipentaeritritol o formiato de hierro y tripentaeritritol. En particular de manera muy especialmente preferente, la mezcla de sustancias se compone de formiato de hierro y dipentaeritritol o de formiato de hierro y tripentaeritritol. La presente invención se refiere también al uso de las mezclas de sustancias de acuerdo con la invención para impedir el daño termooxidativo o el daño fotooxidativo de materiales de moldeo termoplásticos o fibras, láminas o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos.

60 La invención se refiere así mismo al uso de las fibras, láminas o piezas moldeadas que van a producirse de acuerdo con la invención para la producción de artículos para la industria eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas o para la industria del entretenimiento, de manera especialmente preferente para automóviles, de manera muy especialmente preferente para el compartimento de motor de automóviles.

65 La presente solicitud se refiere también a un procedimiento para la disminución de daños fotooxidativos y/o termooxidativos de polímeros termoplásticos o materiales de moldeo que van a producirse a partir de los mismos y en láminas, fibras o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos, añadiéndose el sistema de estabilizador de acuerdo con la invención o mezcla de sustancias al polímero termoplástico.

La presente solicitud se refiere también a un procedimiento para la disminución de daños fotooxidativos y/o termooxidativos de poliamidas semi-cristalinas o materiales de moldeo que van a producirse a partir de los mismo y en láminas, fibras o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos, añadiéndose el sistema de estabilizador de acuerdo con la invención o mezcla de sustancias a la poliamida semi-cristalina.

Ejemplos

Para comprobar las ventajas de los materiales de moldeo de acuerdo con la invención se sintetizó en primer lugar formiato de hierro y a continuación se produjeron materiales de moldeo termoplásticos, que contenían este formiato de hierro.

Síntesis de formiato de hierro

Se disolvieron 197 g de formiato de sodio en 500 ml de ácido fórmico al 30%. Se disolvieron 235 g de cloruro de hierro (III) en 120 ml de agua destilada. A continuación se añadió gota a gota lentamente la solución acuosa de cloruro de hierro (III) a la solución de formiato de sodio en ácido fórmico. Durante la adición se agitó la solución. Formiato de hierro precipitó como precipitado de color naranja. La suspensión se agitó durante 3 h a temperatura ambiente, se separó por filtración y se lavó con ácido fórmico al 30%. El residuo se secó hasta peso constante.

Preparación de una premezcla con el 5% de formiato de hierro

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

Producción de los materiales de moldeo termoplásticos con el uso de la premezcla

Los componentes individuales se mezclaron en una extrusora de dos árboles del tipo ZSK 26 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 280 °C, se expulsaron como hebra en un baño de agua, se enfriaron hasta la capacidad de granulación y se granularon. El granulado se secó durante dos días a 70°C en la estufa de secado a vacío.

Tabla 1: Composiciones de los materiales de moldeo que se produjeron con el uso de la premezcla (todos los datos en % en peso).

Ingrediente	Ej. comp. 1	Ej. 1
Fibra de vidrio	30,000	30,000
PA6B	69,680	56,820
Microtalco	0,020	0,020
Cera de éster de Montana	0,160	0,160
Bromuro de potasio	0,100	
Yoduro de cobre (I)	0,040	
Premezcla 5% formiato de hierro en PA6 A		10,000
Dipentaeritritol		3,000

Tabla 2: Tensión de rotura y alargamiento de rotura de los materiales de moldeo antes y después de envejecimiento térmico a 180 y 200 °C

	Ej. comp. 1	Ej. 1
Tensión de rotura antes del envejecimiento térmico [MPa]	179	183
Alargamiento de rotura antes del envejecimiento térmico [%]	3,8	3,3
Tensión de rotura después de 840 h a 180 °C [MPa]	155	190
Alargamiento de rotura después de 840 h a 180 °C [%]	1,8	2,3
Tensión de rotura después de 2016 h a 180 °C [MPa]	148	190
Alargamiento de rotura después de 2016 h a 180 °C [%]	1,6	2,4
Tensión de rotura después de 3024 h a 180 °C [MPa]	137	190
Tensión de rotura después de 3024 h a 180 °C [MPa]	1,6	2,6
Tensión de rotura después de 840 h a 200 °C [MPa]	145	210
Alargamiento de rotura después de 840 h a 200 °C [%]	1,6	2,8
Tensión de rotura después de 2016 h a 200 °C [MPa]	77	195
Alargamiento de rotura después de 2016 h a 200 °C [%]	0,9	2,5
Tensión de rotura después de 3024 h a 200 °C [MPa]	16	181
Alargamiento de rotura después de 3024 h a 200 °C [%]	0,3	2,2

Producción de los materiales de moldeo termoplásticos sin uso de la premezcla

Además, pueden usarse materiales de moldeo de acuerdo con la invención producidos sin la premezcla descrita anteriormente. Para ello se mezclaron los componentes individuales en una extrusora de dos árboles del tipo ZSK 26 Compounder de la empresa Coperion Werner & Pfleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de aproximadamente 320 °C, se expulsaron como hebra en un baño de agua, se enfriaron hasta la capacidad de granulación y se granularon. El granulado se secó durante dos días a 70°C en la estufa de secado a vacío.

Tabla 3: Composiciones de los materiales de moldeo que se produjeron sin premezcla (todos los datos en % en peso).

Ingrediente	Ej. comp. 2	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Fibra de vidrio	30,000	30,000	30,000	30,000
PA6B	69,680	68,18	68,18	68,18
Microtalcó	0,020	0,020	0,020	0,020
Cera de éster de Montana	0,160	0,160	0,160	0,160
Bromuro de potasio	0,100	0,100	0,100	0,100
Yoduro de cobre (I)	0,040	0,040	0,040	0,040
Formiato de hierro		0,5	0,5	
Oxalato de hierro				0,5
Dipentaeritritol		1		
Tripentaeritritol			1	1

Tabla 4: Tensión de rotura y alargamiento de rotura de los materiales de moldeo que se produjeron sin premezcla, antes y después de envejecimiento térmico a 180 y 200 °C

	Ej. comp. 2	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Tensión de rotura antes del envejecimiento térmico [MPa]	180	185	181	182
Alargamiento de rotura antes del envejecimiento térmico [%]	3,8	3,4	3,5	3,8
Tensión de rotura después de 1008 h a 180 °C [MPa]	164	198	200	204
Alargamiento de rotura después de 1008 h a 180 °C [%]	1,9	2,7	2,8	3
Tensión de rotura después de 2016 h a 180 °C [MPa]	149	200	196	209
Alargamiento de rotura después de 2016 h a 180 °C [%]	1,7	2,8	2,8	3,2
Tensión de rotura después de 3024 h a 180 °C [MPa]	144	202	199	201
Tensión de rotura después de 3024 h a 180 °C [MPa]	1,5	2,7	2,6	2,9
Tensión de rotura después de 1008 h a 200 °C [MPa]	138	210	213	214
Alargamiento de rotura después de 1008 h a 200 °C [%]	1,4	2,9	3	3,1
Tensión de rotura después de 2016 h a 200 °C [MPa]	83	197	192	203
Alargamiento de rotura después de 2016 h a 200 °C [%]	0,9	2,5	2,4	2,8
Tensión de rotura después de 3024 h a 200 °C [MPa]	15	160	154	146
Alargamiento de rotura después de 3024 h a 200 °C [%]	0,3	1,8	1,7	1,5

Materiales usados:

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 de Montana, por ejemplo Licowax® E de Clariant GmbH

Fibras de vidrio, por ejemplo CS7928 de Lanxess Deutschland GmbH

ES 2 570 528 T3

Bromuro de potasio, $d_{99} < 70 \mu\text{m}$

Yoduro de cobre (I), $d_{99} < 70 \mu\text{m}$

5 Dipentaeritritol, n.º de CAS: 126-58-9, por ejemplo Di-Penta 93 de Perstorp Service GmbH

Tripentaeritritol, n.º de CAS: 78-24-0, por ejemplo Sigma-Aldrich Co. LLC

10 Oxalato de hierro, por ejemplo dihidrato de oxalato de hierro (II) de VWR GmbH, Langenfeld Alemania, empresa filial de VWR International, A-1150 Viena

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de sustancias que contienen al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente y al menos un poliol, con la condición de que como aniones reductores activables térmicamente se consideran aquellos aniones que a temperaturas entre 100 y 450 °C experimentan reacciones con un potencial normal a 25 °C con respecto al electrodo de hidrógeno estándar inferior a 0 V con velocidad de reacción suficiente, significando velocidades de reacción suficientes una conversión del anión activable térmicamente de al menos el 10 % en moles a lo largo de un periodo de tiempo de una hora y tratándose en el caso de los polioles que van a utilizarse de moléculas orgánicas con al menos dos grupos hidroxilo por molécula y utilizándose como catión metálico hierro y como anión reductor térmicamente formiato u oxalato.
2. Mezclas de sustancias de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas por que** como sal se utiliza al menos una de la serie de formiato de hierro u oxalato de hierro, preferentemente formiato de hierro.
3. Mezclas de sustancias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** se utilizan polioles de la serie de glicerol, trimetilolpropano, 2,3-di-(2'-hidroxietil)-ciclohexan-1-ol, hexano-1,2,6-triol, 1,1,1-tris-(hidroximetil)etano, 3-(2'-hidroxietoxi)-propano-1,2-diol, 3-(2'-hidroxipropoxi)-propano-1,2-diol, 2-(2'-hidroxietoxi)-hexano-1,2-diol, 6-(2'-hidroxipropoxi)-hexano-1,2-diol, 1,1,1-tris-[(2'-hidroxietoxi)-metil]-etano, 1,1,1-tris-2'-hidroxipropoxi-metil-propano, 1,1,1-tris-(4'-hidroxifenil)-etano, 1,1,1-tris-(hidroxifenil)-propano, 1,1,3-tris-(dihidroxil-3-metilfenil)-propano, 1,1,4-tris-(dihidroxifenil)-butano, 1,1,5-tris-(hidroxifenil)-3-metilpentano, di-trimetilolpropano, etoxilatos y propoxilatos del trimetilolpropano o de la serie de D-manitol, D-sorbitol, dulcitol, arabitol, inositol, xilitol, talitol, alitol, altritol, adonitol, eritritol, treitol, pentaeritriol, dipentaeritritol y tripentaeritritol, así como polioles del grupo de los monosacáridos, en particular manosa, glucosa, galactosa, fructosa, D-xilosa, arabinosa, D-idosa, D-eritrosa, D-treosa, D-ribosa, D-lixosa, D-alosa, D-altrosa, D-gulosa, D-talosa, D-ribulosa, D-eritrolulosa, D-xilulosa, D-psicosa, D-sorbosa, D-tagatosa, ácido D-glucónico, ácido de D-azúcar, ácido de D-manoazúcar, ácido místico, ácido D-glucurónico, ácido D-manónico, ácido ascórbico, D-glucosamina, D-galactosamina o de las series de los sacáridos oligoméricos o poliméricos, en particular ciclodextrinas, sacarosa, azúcar de la leche, lactosa, sacarosa, trehalosa, rafinosa maltosa, almidón (amilosa, amilopectina), pectinas, quitina, glicógeno, inulina, hemicelulosa o celulosa así como polioles oligoméricos o poliméricos, que no son del grupo de los sacáridos.
4. Mezclas de sustancias de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizadas por que** se utiliza al menos un poliol de la serie de pentaeritriol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, di-trimetilolpropano y copolímeros de etileno-alcohol vinílico, preferentemente dipentaeritritol o tripentaeritritol, de manera especialmente preferente tripentaeritritol.
5. Mezclas de sustancias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen formiato de hierro y dipentaeritritol y/o tripentaeritritol, preferentemente formiato de hierro y dipentaeritritol o formiato de hierro y tripentaeritritol, de manera especialmente preferente formiato de hierro y dipentaeritritol o formiato de hierro y tripentaeritritol.
6. Mezclas de sustancias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas por que** contienen oxalato de hierro y dipentaeritritol y/o tripentaeritritol, preferentemente oxalato de hierro y dipentaeritritol u oxalato de hierro y tripentaeritritol, de manera especialmente preferente oxalato de hierro y dipentaeritritol u oxalato de hierro y tripentaeritritol.
7. Uso de las mezclas de sustancias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para impedir el daño termooxidativo y/o el daño fotooxidativo de materiales de moldeo termoplásticos o fibras, láminas o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos.
8. Materiales de moldeo termoplásticos que contienen una mezcla de sustancias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 8, que contienen
- (1) del 10 al 99,75 % en peso de un polímero termoplástico o una combinación de diferentes polímeros termoplásticos,
 - (2) del 0,05 al 10 % en peso de al menos una sal de cationes metálicos y aniones reductores activables térmicamente,
 - (3) del 0,1 al 10 % en peso de uno o varios polioles y
 - (4) del 0,1 al 70 % en peso de ingredientes adicionales, dando como resultado la suma de todos los porcentajes en peso siempre el 100 % en peso,

con la condición de que como aniones reductores activables térmicamente se consideran aquellos aniones que a temperaturas entre 100 y 450 °C experimentan reacciones con un potencial normal a 25 °C con respecto al electrodo de hidrógeno estándar inferior a 0 V con velocidad de reacción suficiente, significando velocidades de reacción suficientes una conversión del anión activable térmicamente de al menos el 10 % en moles a lo largo de un periodo de tiempo de una hora y tratándose en el caso de los polioles que van a utilizarse de moléculas orgánicas con al

menos dos grupos hidroxilo por molécula y utilizándose como catión metálico hierro y como anión reductor térmicamente formiato u oxalato.

5 10. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizados por que** como componente (2) se utiliza al menos una sal de la serie de formiato de hierro, oxalato de hierro.

10 11. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizados por que** como componente (3) se utilizan polioles, cuya estructura molecular presenta más de tres grupos hidroxilo, preferentemente dipentaeritritol y/o tripentaeritritol, de manera especialmente preferente tripentaeritritol.

15 12. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 11, **caracterizados por que** como componente (3) se utilizan poliéster-polioles, poliéter-polioles, resinas de fenol-formaldehído, poli(alcohol vinílico), copolímeros de etileno-alcohol vinílico o terpolímeros de etileno, alcohol vinílico así como un compuesto adicional con al menos un doble enlace, preferentemente más de un doble enlace.

20 13. Materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizados 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, tetrametildiamina o 2-metilpentan-1,5-diamina, de manera especialmente preferente PA6, PA66 o una co-poliámina de PA6 o PA66.

25 14. Procedimiento para la producción de materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13, **caracterizado por que** los componentes necesarios para ello, preferentemente los componentes (1) a (4) se mezclan en porcentajes en peso correspondientes, preferentemente a una temperatura de 220 a 400 °C, de manera especialmente preferente mediante entremezclado, mezclado, amasado, combinación, extrusión o laminación.

30 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** en una primera etapa el componente (2) se mezcla previamente con un polímero termoplástico, se calienta la premezcla hasta una temperatura por encima de la temperatura de conversión del componente (2) y a continuación se mezcla la premezcla con los componentes adicionales del material de moldeo termoplástico.

35 16. Fibras, láminas o piezas moldeadas **caracterizadas por que** se obtienen mediante fundición inyectada, extrusión o moldeo por soplado de los materiales de moldeo termoplásticos de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 13.

40 17. Uso de las fibras, láminas o piezas moldeadas de acuerdo con la reivindicación 16 para la producción de artículos para las industrias eléctrica, electrónica, de telecomunicaciones, de la tecnología de la información, solar, informática, para el hogar, para el deporte, para aplicaciones médicas o para la industria del entretenimiento, de manera especialmente preferente para automóviles, de manera muy especialmente preferente para el compartimento de motor de automóviles.

45 18. Procedimiento para la disminución de daños fotooxidativos y/o termooxidativos de materiales de moldeo termoplásticos, que contienen al menos un polímero termoplástico, o en láminas, fibras o piezas moldeadas que van a producirse a partir de los mismos, **caracterizado por que** la mezcla de sustancias de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 se añade al polímero termoplástico.