



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 797**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 25/12</b> (2006.01)	<b>C08L 33/20</b> (2006.01)
<b>C08L 35/06</b> (2006.01)	<b>C08L 55/02</b> (2006.01)
<b>C08L 51/04</b> (2006.01)	<b>C08L 53/02</b> (2006.01)
<b>C08L 27/18</b> (2006.01)	<b>C08K 3/04</b> (2006.01)
<b>C08K 3/32</b> (2006.01)	<b>C08K 5/523</b> (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08774866 .1**

96 Fecha de presentación : **08.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178970**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Composiciones de moldeo termoplásticas pirorretardantes.**

30 Prioridad: **10.07.2007 EP 07112183**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.06.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Charoensirisomboon, Piyada;**  
**Staal, Maarten;**  
**Pepers, Michel y**  
**Link, Christoph**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 797 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).

# ES 2 361 797 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de moldeo termoplásticas piroretardantes.

5 La invención se refiere a una composición de moldeo termoplástica piroretardante basada en un polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), una matriz copolimérica y un componente piroretardante particular, donde el componente piroretardante comprende un componente que contiene fósforo (p. ej., un compuesto de trifenilfosfina), un componente de grafito expansible y un polímero fluorado.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de una composición de moldeo termoplástica piroretardante de ABS y a sus usos. La invención también se refiere a productos tales como artículos moldeados, películas y revestimientos, que pueden producirse a partir de composiciones de moldeo termoplásticas piroretardantes, y también a los usos de la composición de moldeo. En lugar de ABS como componente, también puede usarse un copolímero de ASA clásico basado en un acrilato de alquilo y estireno.

15 También se sabe desde hace décadas que pueden prepararse diversas composiciones de moldeo termoplásticas al modificar copolímeros de estireno-acrilonitrilo a través de la incorporación de cauchos. A modo de ejemplo, esto se logra a través de la copolimerización por injerto de estireno y acrilonitrilo en presencia de un caucho, y también a través de la combinación subsiguiente de este copolímero de injerto con una matriz polimérica preparada separadamente que puede estar compuesta, por ejemplo, por un copolímero de estireno-acrilonitrilo y/o un copolímero de metilestireno-acrilonitrilo.

20 En los últimos años, se han descrito diversos componentes piroretardantes. Por ejemplo, en EP-A 0 730 000 se describe una composición polimérica piroretardante que puede usarse para diversas composiciones poliméricas que comprenden un grafito expansible térmicamente y un compuesto fosforado. Sin embargo, la mayoría de los compuestos piroretardantes no son suficientemente eficaces con polímeros tales como ABS y ASA. En EP-A 0 730 000 no se usa polímero fluorado en las composiciones poliméricas.

25 En WO 2005/103 136 se describe una composición ignífuga que contiene grafito expansible térmicamente y un compuesto ignífugo que contiene fósforo. Además, las composiciones divulgadas contienen un coaditivo para rebajar la migración de retardadores que contienen fósforo sobre la superficie del polímero. Como este coaditivo, se usa un policarbonato basado en bisfenol A.

30 En EP-A 1 619 345 se divulgan materiales poliméricos termoplásticos que contienen como un compuesto piroretardante un compuesto de fosfato amónico y/o un componente de grafito. Sin embargo, no se usan polímeros fluorados como componente adicional en los artículos moldeados termoplásticos.

En WO 2006/058731 se describe la combinación de diversos polímeros de poliestirol con compuestos fosforados.

35 KR203633B se refiere a composiciones de resina termoplástica que tienen excelentes propiedades físicas y piroretardancia. Dichas composiciones también muestran excelentes resistencia térmica y a los impactos y fluidez. Las composiciones comprenden 100 partes de ABS y un sistema ternario de piroretardancia basado en un compuesto fosforado, grafito expansible y teflón. D1 muestra los siguientes intervalos de cantidades: 0-40 partes de un compuesto fosforado, 1-40 partes de grafito expansible térmicamente y 1-5 partes de Teflon.

40 También se sabe desde hace años que ciertos aditivos (p. ej., borato de zinc o grafito expansible) para composiciones poliméricas pueden mejorar la inflamabilidad del producto polimérico. Para varios polímeros como, p. ej., poliamidas o poliolefinas, estos aditivos piroretardantes se describen en la bibliografía. Sin embargo, para copolímeros de ABS, no se conoce una piroprotección adecuada sin usar componentes que contienen cloro y/o bromo.

45 La piroprotección del copolímero de ABS tiene una gran exigencia económica y debe lograrse al mezclar los componentes del copolímero con los componentes piroretardantes en un procedimiento simple de aplicar.

50 El componente piroretardante debe ayudar a evitar que el polímero arda incluso en contacto directo con una llama y a temperaturas superiores. Además, la fusión y/o el reblandecimiento del polímero termoplástico debe reducirse y debe evitarse la combustión del polímero, y en particular las gotas de polímero. Se desea que los materiales poliméricos sean piroretardantes para evitar incendios o extensión del fuego durante el uso para, p. ej., materiales aislantes tales como hilos y cables eléctricos; materiales de protección; envueltas y partes internas de aparatos eléctricos, electrónicos y ofimáticos; materiales interiores de vehículos; y materiales de construcción.

55 Es obligatorio por la legislación que muchos materiales poliméricos para tales usos, particularmente para dispositivos eléctricos y electrónicos, sean piroretardantes. Para la piroretardancia de los materiales poliméricos, aditivos piroretardantes conocidos incluyen aditivos piroretardantes de tipo halogenado, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, fósforo rojo y compuestos de fósforo. Sin embargo, estos materiales piroretardantes no son perfectos y tienen varias desventajas.

60 Los aditivos piroretardantes de tipo halogenado, que dan un alto nivel de piroretardancia (por ejemplo los productos comerciales UL-94V-0, V-1 o V-2) con una pequeña cantidad de adición, generan hollín o humo en una cantidad

## ES 2 361 797 T3

mayor durante la combustión. Además, los aditivos pirorretardantes de tipo halogenado emiten sustancias ácidas tales como un cloruro de hidrógeno por el calor de procesamiento o en el momento del incendio, lo que podría provocar la corrosión de las máquinas para el procesamiento de resinas, o producir efectos adversos sobre la salud humana o los aparatos en la proximidad de una zona de fuego.

Se requiere que los hidróxidos metálicos como pirorretardante, un componente tal como hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio, se añadan a la resina en una cantidad mayor. La adición de los mismos en una cantidad mayor, p. ej., de 35 a 50 por ciento en peso, impedirá que se reduzcan la resistencia mecánica, el peso/la densidad y otras características del polímero termoplástico.

También se sabe desde hace años que los aditivos pirorretardantes de tipo fosforado, tales como fósforo rojo y ésteres de ácido fosfórico, son eficaces en una pequeña cantidad para poliamidas, poliésteres, poli(ácidos de fenileno) y otros plásticos. Sin embargo, han mostrado tener menos efecto de pirorretardancia para otros polímeros, p. ej., para termoplásticos estirénicos, tales como ABS, HIPS y poliestireno.

Por lo tanto, hay una gran demanda de componentes pirorretardantes que no contengan cloro o bromo, emitan menos humo y menos gas corrosivo y sean eficaces en copolímeros de ABS, incluso en cantidades de adición menores, p. ej., menos de 33 por ciento en peso. Además, hay una necesidad de aditivos que no reduzcan drásticamente la resistencia mecánica del polímero.

Los problemas técnicos mencionados anteriormente pueden resolverse al proporcionar una composición de moldeo termoplástica pirorretardante, que comprende un copolímero termoplástico A, un copolímero de injerto B y un componente pirorretardante C y además, si es apropiado, componentes adicionales K, donde la composición de moldeo comprende:

A: de 40 a 80% en peso de un copolímero termoplástico A, obtenible a partir de acrilonitrilo y de estireno o  $\alpha$ -metilestireno o de una mezcla compuesta por estireno y  $\alpha$ -metilestireno;

B: de 15 a 50% en peso de un copolímero de injerto B, que puede prepararse a partir de una base de injerto (B1), obtenible a través de la reacción de estireno y/o butadieno y/o un acrilato (en particular un acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, tal como acrilato de butilo), y eventualmente otros componentes copolimerizables; y una cobertura de injerto (B2), obtenible a través de la reacción de la base de injerto (B1) con una mezcla de estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo;

C: de 15 a 32% en peso del componente pirorretardante C, que comprende al menos tres componentes:

(C1): un componente de grafito expansible (C1), y

(C2): un componente pirorretardante fosforado (C2), y

(C3): un polímero perfluorado (C3);

P: de 0 a 15% en peso de un copolímero de estireno-butadieno P,

K: de 0 a 5% en peso de componentes adicionales K,

donde toda la composición termoplástica combinada da exactamente 100% en peso.

En una realización preferida de la invención, se prepara una composición de moldeo termoplástica pirorretardante, donde la composición de moldeo comprende (o en una realización preferida consiste en):

A: de 40 a 80% en peso de un copolímero termoplástico A obtenible a partir de:

(A1): de 18 a 36% en peso, basado en el copolímero A, de acrilonitrilo, y

(A2): de 64 a 82% en peso, basado en el copolímero A, de estireno o  $\alpha$ -metilestireno o de una mezcla compuesta por estireno y  $\alpha$ -metilestireno;

B: de 15 a 50% en peso de un copolímero de injerto B, que puede prepararse a partir de:

(B1): de 50 a 70% en peso, basado en el copolímero de injerto B, de una base de injerto (B1), obtenible a través de la reacción de:

(B11): de 0 a 10% en peso, basado en la base de injerto (B1), de estireno,

(B12): de 90 a 100% en peso, basado en la base de injerto (B1), de butadieno, y

## ES 2 361 797 T3

(B13): de 0,01 a 5% en peso, basado en la base de injerto (B1), de otros componentes, donde el total (B11) + (B12) + (B13) da exactamente 100% en peso; y

(B2): de 30 a 50% en peso, basado en el copolímero de injerto B, de una cobertura de injerto obtenible a través de la reacción de la base de injerto (B1) con una mezcla de:

(B21): de 72 a 82% en peso, basado en la cobertura de injerto (B2), de estireno, y

(B22): de 18 a 28% en peso, basado en la cobertura de injerto (B2), de acrilonitrilo,

donde la base de injerto (B1) y la cobertura de injerto (B2) totalmente combinadas dan exactamente 100% en peso del polímero de injerto B;

C: de 15 a 32% en peso del componente piroretardante C, que comprende:

(C1): un componente de grafito expansible (C1), en el que al menos 80% en peso de (C1) no se expande a temperaturas por debajo de 270°C, y

(C2): un componente piroretardante fosforado (C2), y

(C3): un polímero perfluorado (C3);

P: de 0 a 15% en peso de un copolímero de bloques de estireno-butadieno P,

K: de 0 a 5% en peso de componentes adicionales K,

donde toda la composición de moldeo termoplástica combinada da exactamente 100% en peso.

En una realización adicional de la invención, se proporciona una composición de moldeo termoplástica piroretardante, que comprende (o en una realización preferida que consiste en) de 40 a 60% en peso de un copolímero termoplástico A, de 15 a 30% en peso de un copolímero de injerto B, y de 15 a 32%, en particular de 20 a 32% en peso, de un componente piroretardante C, donde el componente piroretardante C comprende:

(C1): de 20 a 80% en peso, basado en el componente piroretardante C, de un grafito expansible (C1) con una temperatura de expansión de más de 270°C (preferiblemente 280°C o superior)

(C2): de 20 a 80% en peso, basado en el componente piroretardante C, de un componente piroretardante fosforado (C2), y

(C3): de 0,1 a 2% en peso, basado en el componente piroretardante C, de una poliolefina perfluorada (C3).

La invención también trata de composiciones de moldeo termoplásticas piroretardantes, en las que el componente piroretardante fosforado (C2) es uno o más compuestos seleccionados de triarilfosfinas, un fosfato, o un compuesto de fósforo que contiene nitrógeno, ésteres de oxoácido de fósforo (en lo sucesivos denominados en la presente memoria "ácido fosfórico"), sales de ácido fosfórico, sales de ésteres de ácido fosfórico y sales de ácidos fosfóricos condensados. Como componente piroretardante fosforado (C2) son particularmente útiles una triarilfosfina, un fosfato de triarilo (p. ej., fosfato de trifenilo) o polifosfato amónico. El componente piroretardante fosforado (C2) también puede ser fosfato de trifenilo o polifosfato amónico; también pueden aplicarse mezclas.

En una realización adicional de la invención, se proporciona una composición de moldeo termoplástica piroretardante, en la que al menos 80% en peso de (C1) se expande sólo a temperaturas de 280°C o superiores.

En una realización adicional de la invención, se proporciona una composición de moldeo termoplástica piroretardante, en la que el componente de grafito expansible (C1) tiene una distribución de tamaños de partícula en la que no más de 20% en peso de las partículas pasa a través un tamiz de malla 80.

En otra realización de la invención, se prepara una composición de moldeo termoplástica piroretardante, en la que el componente poliolefínico perfluorado (C3) es un polímero de politetrafluoroetileno (p. ej., un Teflon tal como PTFE TE-3893).

En una realización adicional de la invención, se proporciona una composición de moldeo termoplástica piroretardante, donde el componente piroretardante C comprende:

(C1): de 8 a 15% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica, del grafito expansible (C1);

## ES 2 361 797 T3

- (C2): de 4 a 15%, en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica, del componente piroretardante fosforado (C2); y
- (C3): de 0,01 a 0,4% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica, de una poliolefina perfluorada (C3).

En una composición de moldeo termoplástica piroretardante preferida, de 50 a 80% en peso consiste en un copolímero termoplástico A, obtenible mediante polimerización en emulsión o en masa de acrilonitrilo y estireno.

En una realización adicional de la invención, se proporciona una composición de moldeo termoplástica piroretardante, que comprende de 15 a 30% en peso de un copolímero de injerto B, obtenible a través de polimerización en emulsión (p. ej., iniciada mediante peroxodisulfato o un sistema iniciador redox) de estireno, butadieno y acrilonitrilo.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de moldeo termoplástica piroretardante, que comprende la etapa de mezclado de un copolímero termoplástico A y de un copolímero de injerto B con un componente piroretardante C y además, si es apropiado, componentes adicionales K, en donde la composición de moldeo comprende:

- A: de 40 a 80% en peso de un copolímero termoplástico A, obtenible a partir de acrilonitrilo y de estireno o  $\alpha$ -metilestireno o de una mezcla compuesta por estireno y  $\alpha$ -metilestireno;
- B: de 15 a 50% en peso de un copolímero de injerto B, que puede prepararse a partir de una base de injerto (B1), obtenible a través de la reacción de estireno, butadieno, y eventualmente otros componentes copolimerizables; y una cobertura de injerto (B2), obtenible a través de la reacción de la base de injerto (B1) con una mezcla de estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo; o
- B': de 15 a 50% en peso de un copolímero de injerto B, que puede prepararse a partir de una base de injerto (B1), obtenible a través de la reacción de acrilato de butilo, y eventualmente otros componentes (copolimerizables); y una cobertura de injerto (B2), obtenible a través de la reacción de la base de injerto (B1) con una mezcla de estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo;
- C: de 15 a 30% en peso del componente piroretardante C, que comprende al menos tres componentes:
- (C1) un componente de grafito expansible (C1), y
- (C2) un componente piroretardante fosforado (C2), y
- (C3) un polímero perfluorado (C3);
- P: de 0 a 15% en peso de un copolímero de bloques de estireno-butadieno P,
- K: de 0 a 5% en peso de componentes adicionales K,

y en donde toda la composición de moldeo termoplástica combinada da exactamente 100% en peso.

En una realización preferida, la composición contiene de 1 a 15% en peso de un copolímero de bloques de estireno-butadieno P, que puede prepararse mediante polimerización aniónica, p. ej. el producto comercial Styroflex® (de BASF, Alemania). Estos copolímeros se describen con más detalle en EP-A 0 766 706, donde se divulgan copolímeros de bloques elastómeros de 35 a 85 por ciento en peso de estireno y de 15 a 65 por ciento en peso de butadieno.

Un aspecto adicional de la invención es el uso de una composición de moldeo termoplástica piroretardante como la descrita para la preparación de artículos moldeados piroretardantes.

Un artículo moldeado preparado a partir de una composición de moldeo termoplástica piroretardante como la descrita también es parte de esta invención.

Copolímeros de ABS típicos que han de usarse de acuerdo con la invención se conocen desde hace años. Por ejemplo, EP-A 0 022 200 divulga que pueden prepararse composiciones de moldeo de ABS termoplásticas que comprenden una matriz copolimérica compuesta por estireno y acrilonitrilo, y también comprenden un copolímero de injerto compuesto por un látex de caucho, estireno y acrilonitrilo. Aquí, por ejemplo, se prepara en primer lugar un látex de polibutadieno a través de la polimerización por radicales libres usando peroxodisulfato potásico como iniciador. Este caucho de látex se somete a continuación a aglomeración, que sirve para agrandar las partículas de caucho.

Copolímeros de ASA típicos basados en acrilatos y copolímeros de estireno-acrilonitrilo para ser usados también se conocen desde hace años (véase EP-A 0 450 485). Por ejemplo, EP-A 1 260 135 divulga que pueden prepararse

## ES 2 361 797 T3

composiciones de ASA termoplásticas que comprenden una matriz copolimérica compuesta por, p. ej., estireno y acrilonitrilo, y también comprenden un copolímero de injerto compuesto por un acrilato de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, estireno y acrilonitrilo.

5 La matriz copolimérica A se prepara preferiblemente a partir de los componentes acrilonitrilo y estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno a través de polimerización en masa o en presencia de uno o más disolvente. Se da aquí preferencia a copolímeros A cuyas masas molares M<sub>w</sub> son de 50.000 a 300.000 g/mol, pudiendo determinarse las masas molares a modo de ejemplo a través de dispersión de luz en tetrahidrofurano (GPC con detección UV).

10 La matriz copolimérica A puede comprender en particular:

(Aa) poliestireno-acrilonitrilo, preparado a partir de, basado en (Aa), 64 a 82% en peso de estireno y de 18 a 36% en peso de acrilonitrilo, o

15 (Ab) poli- $\alpha$ -metilestireno-acrilonitrilo, preparado a partir de, basado en (Ab), 64 a 82% en peso de  $\alpha$ -metilestireno y de 18 a 36% en peso de acrilonitrilo, o

(Ac) una mezcla de matriz copolimérica (Aa) y de matriz copolimérica (Ab).

20 La matriz copolimérica A también puede obtenerse a través de la copolimerización de acrilonitrilo, estireno, y  $\alpha$ -metilestireno.

25 La masa molar media en número (M<sub>n</sub>) de la matriz copolimérica A preferiblemente asciende a de 15.000 a 100.000 g/mol (determinada por medio de GPC con detección UV).

30 La viscosidad (V<sub>z</sub>) de la matriz copolimérica A asciende a modo de ejemplo a de 50 a 120 ml/g (medida según DIN 53726 a 25°C en una solución de concentración 0,5% en peso en DMF). La matriz copolimérica A puede prepararse a través de polimerización en masa o polimerización en solución en, por ejemplo, tolueno o etilbenceno, mediante un procedimiento como el descrito a modo de ejemplo en Kunststoff-Handbuch (Plastics Handbook, Vieweg-Daumiller, volumen V, (Polystyrol) [Polystyrene], Carl-Hanser-Verlag, Munich 1969, páginas 122 ss.).

35 El componente de copolímero de injerto B tiene una estructura compleja y está compuesto en esencia por de 50 a 70% en peso, basado en B, de una base de injerto (B1) y de 30 a 50% en peso de una cobertura de injerto (B2), basándose siempre los datos de % en peso en el peso total de componente B.

40 La base de injerto (B1) puede obtenerse a modo de ejemplo a través de la reacción de 0 a 10% en peso de estireno y de 90 a 100% en peso de butadieno, y también de 0,01 a 5% en peso de auxiliares, basándose los datos de % en peso en la base de injerto (B1).

La cobertura de injerto (B2) puede obtenerse, por ejemplo, a través de la reacción de 72 a 82% en peso de estireno y de 18 a 28% en peso de acrilonitrilo, y también de 0,01 a 5% en peso de componentes auxiliares (% en peso, basado en la cobertura de injerto B2), en presencia de la base de injerto (B1).

45 La composición de moldeo termoplástica comprende preferiblemente al menos un polímero de injerto termoplástico B con de 20 a 80% en peso de contenido de caucho. La composición de moldeo también puede comprender dos o más polímeros de injerto diferentes.

50 Para la preparación del polímero de injerto B es preferible usar un iniciador de radicales, p. ej., un sistema iniciador redox, que comprende en particular un peróxido orgánico, y también al menos un agente reductor. El peróxido orgánico usado comprende preferiblemente un compuesto seleccionado del grupo de peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo e hidroperóxido de p-mentano y mezclas de los mismos. El agente reductor usado generalmente comprende al menos un compuesto soluble en agua con acción reductora.

55 Es preferible que se lleve a cabo una polimerización en emulsión para la preparación de la base de injerto (B1) y usa peroxodisulfato potásico como iniciador.

60 Según se menciona anteriormente, el copolímero A está compuesto preferiblemente por los monómeros estireno y acrilonitrilo, por los monómeros  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo o por los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo. Sin embargo, en principio, también es posible usar matrices poliméricas que comprenden unidades monoméricas adicionales.

65 Ejemplos de procedimientos de preparación adecuados para los copolímeros de injerto B son polimerización en emulsión, polimerización en solución, polimerización en suspensión o polimerización en masa, y los copolímeros de injerto B se preparan aquí preferiblemente a través de la polimerización en emulsión acuosa en presencia de radicales libres. WO-A 2002/10222, DE-A 28 26 925 y también EP-A 022 200 entre otros describen procedimientos de polimerización adecuados.

## ES 2 361 797 T3

A modo de ejemplo, la base de injerto (B1) puede prepararse a través de polimerización en emulsión acuosa iniciada por radicales libres, al usar una porción de los monómeros en un medio de reacción acuoso como carga inicial y añadir la cantidad residual restante de monómeros, si es apropiado, en el medio de reacción acuoso después de la iniciación de la reacción de polimerización por radicales libres. También es posible usar al menos una porción del iniciador de polimerización por radicales libres y, si es apropiado, de adyuvantes adicionales en el medio de reacción acuoso como carga inicial, para llevar el medio de reacción acuoso resultante hasta la temperatura de polimerización, y a esta temperatura añadir los monómeros al medio de reacción acuoso. Esta introducción también puede tomar la forma de una mezcla, por ejemplo la forma de una emulsión acuosa de monómero.

La reacción se inicia a través de iniciadores de la polimerización por radicales libres solubles en agua o solubles en aceite, p. ej., peróxidos inorgánicos u orgánicos (por ejemplo peroxodisulfato o peróxido de benzoilo), o con la ayuda de sistemas iniciadores redox. Es preferible usar peroxodisulfato como iniciador en la preparación de la base de injerto (B1). La cantidad de iniciador de radicales libres usado, basado en toda la cantidad de monómero, es generalmente de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, y de forma particularmente preferible de 0,2 a 1,5% en peso.

Según se describe anteriormente, el componente piroretardante C de la composición termoplástica de acuerdo con la invención comprende al menos tres tipos de compuestos. Estos compuestos son sustancias conocidas de por sí, pero no se usaban como una combinación.

El componente C1 de la composición termoplástica de la presente invención es grafito expansible térmicamente. El grafito expansible térmicamente se deriva de grafito natural o grafito artificial. En una realización particular de la invención, el grafito expansible térmicamente se expande al calentar rápidamente desde temperatura ambiente hasta 800°C en la dirección del eje c del cristal con el cambio de volumen específico normalmente de 100 ml/g o más mediante el cambio de temperatura. Esta gran expansibilidad se prefiere debido a que los grafitos expansibles térmicamente que exhiben la diferencia de volumen específica de al menos 100 ml/g mediante el calentamiento rápido dan más ignifugancia que uno de menos de 100 ml/g.

Una característica del grafito expansible térmicamente de la presente invención es que no se expande durante el calentamiento antes de alcanzar una temperatura de 270°C, preferiblemente 280°C. Al indicar que no se expande, se entiende que al menos 80% del grafito no se expande. La extensibilidad en la presente invención significa la diferencia entre el volumen específico (ml/g) después del calentamiento y aquél a temperatura ambiente (20°C).

La extensibilidad puede medirse específicamente como sigue. Un vaso de precipitados de cuarzo se calienta previamente hasta 1000°C en un horno eléctrico. Dos gramos de grafito expansible térmicamente se introducen rápidamente en este vaso de precipitados de cuarzo y el vaso de precipitados de cuarzo se coloca inmediatamente en el horno eléctrico durante 10 segundos para provocar la extensión del grafito. El peso de 100 ml del grafito extendido se mide para obtener el peso específico aparente sin compactar (g/ml). Volumen específico =  $1/[\text{peso específico aparente sin compactar}]$ .

Separadamente, el volumen específico del grafito expansible térmicamente no calentado se obtiene a temperatura ambiente de forma similar.  $[\text{Extensibilidad}] = [\text{Volumen específico después del calentamiento}] - [\text{Volumen específico a temperatura ambiente}]$ .

En una realización de la invención, el grafito expansible térmicamente de la presente invención se extiende al calentar solamente en la dirección del eje c, pero se expande poco en la dirección del eje a y la dirección del eje b de acuerdo con la observación microscópica electrónica.

El procedimiento para producir el grafito expansible térmicamente que puede usarse de acuerdo con la presente invención no está especialmente limitado. Puede obtenerse, por ejemplo, mediante tratamiento de oxidación de grafito natural o grafito artificial. La oxidación se efectúa, por ejemplo, mediante tratamiento con un agente oxidante tal como peróxido de hidrógeno y ácido nítrico en ácido sulfúrico. De otro modo, el grafito expansible térmicamente también puede producirse mediante el tratamiento de reducción de grafito. La reducción se efectúa, por ejemplo, mediante tratamiento con naftalenuro sódico en un disolvente orgánico aprótico.

El tamaño de partícula del grafito expansible térmicamente de la presente invención afecta a la ignifugancia de la composición polimérica resultante.

La distribución del tamaño de partícula del grafito, p. ej., contiene partículas que pasan a través de un tamiz de malla 80 con un contenido de 20% en peso o menos, más preferiblemente de 1% a 20% en peso.

El grafito expansible térmicamente (C1) tiene a menudo un tamaño de partícula mayor de un cierto nivel según se menciona anteriormente. En una realización adicional de la invención, la superficie de las partículas de grafito expansible térmicamente se trata superficialmente, p. ej., con un agente de acoplamiento de silano o un agente de acoplamiento de titanato a fin de prevenir los efectos adversos de partículas mayores sobre las propiedades de la composición polimérica.

El grafito expansible térmicamente (C1), que se produce, p. ej., mediante oxidación en un procedimiento con ácido sulfúrico como el descrito anteriormente, puede ser ligeramente ácido dependiendo de las condiciones del procedi-

## ES 2 361 797 T3

5 miento. Cuando el grafito es ácido, la corrosión del aparato para la producción o el procesamiento de la composición polimérica puede inhibirse mediante la adición de una sustancia alcalina tal como hidróxido de magnesio y aluminio a la composición. Preferiblemente, la sustancia alcalina se deja permanecer cerca de las partículas de grafito expansible térmicamente para una prevención eficaz de la corrosión. Con este propósito, la sustancia alcalina se mezcla preferiblemente con el grafito expansible térmicamente preliminarmente a adherirse a la superficie del grafito expansible térmicamente. La sustancia alcalina se añade en una cantidad de menos de 10% en peso del grafito expansible térmicamente.

10 El componente piroretardante C también contiene un compuesto (C2). Este componente (C2) de la presente invención es particularmente un compuesto de fósforo que exhibe sinergia con el grafito expansible térmicamente (C1) y preferiblemente inhibe la formación de humo. Compuestos de fósforo adecuados incluyen compuestos de arilfosfina, ésteres de oxoácidos de fósforo (denominados en lo sucesivo en la presente memoria "ácido fosfórico"), sales de ácido fosfórico, sales de éster de ácido fosfórico, y sales de ácido fosfórico condensadas.

15 Entre este componente (C2), los que contienen nitrógeno producen alta ignifugancia, específicamente ejemplificados por sales de fosfato que contienen nitrógeno tales como polifosfato amónico, polifosfato amónico modificado con melamina, polifosfato de melamina y fosfato de melamina. De estos, el polifosfato amónico es muy adecuado debido a su alto contenido de fósforo. En particular, en usos que requieren resistencia al agua, el polifosfato amónico puede revestirse sobre la superficie, p. ej., con un polímero tal como una resina de melamina, una resina de urea y una resina fenólica.

20 El componente piroretardante C también contiene un compuesto (C3). Como un componente (C3) de acuerdo con esta invención, se usa un fluoropolímero sintético, preferiblemente en una pequeña cantidad. Diversos fluoropolímeros como, p. ej., politetrafluoroetileno (PTFE) se conocen desde hace muchos años. Los PTFE como el producto comercial Teflon (DuPont) son polímeros extremadamente resistentes que tienen un bajo coeficiente de fricción, un alto punto de fusión y buenas propiedades físicas incluso a altas temperaturas.

30 El polímero PTFE y sus aplicaciones industriales se han descrito ampliamente en la bibliografía. Varios fluoropolímeros sintéticos se han descrito en la bibliografía. Las condiciones de reacción para la polimerización de tetrafluoroetileno también son muy conocidas. El componente C3 es preferiblemente un politetrafluoroetileno. El componente (C3) de acuerdo con la invención se usa en cantidades de 0,01 a 5%, preferiblemente de 0,01 a 1% y en particular de 0,01 a 0,4% en peso de la composición termoplástica total.

35 El uso combinado del compuesto de fósforo (C2) con el grafito expansible térmicamente (C1) en copolímeros de ABS también es un aspecto de la invención. En la Solicitud de Patente Japonesa 6-25476 se describe el uso de una combinación de un compuesto de fósforo y grafito expansible térmicamente, sin embargo, la enseñanza se limita a un efecto ignífugo para polímeros de tipo olefínico. Generalmente, puede observarse que los mismos aditivos ignifugantes dan diferente comportamiento en la ignifugancia dependiendo del tipo de polímero. Por lo tanto, normalmente no puede esperarse que un aditivo ignifugante eficaz para polietileno sea eficaz también para polímeros de ABS.

40 En la composición de la presente invención, el componente C1, el componente C2 y el componente C3 se usan respectivamente en una cantidad ejemplar (todo con respecto a la composición termoplástica total):

- 45 C1: de 8 a 15% en peso,  
C2: de 4 a 15% en peso,  
C3: de 0,01 a 0,5% en peso.

50 Con cantidades menores que las respectivas de los componentes C, la ignifugancia del polímero no es suficiente, aunque con cantidades mayores de las respectivas, el grado de incremento de la ignifugancia se hace inferior, y las propiedades físicas del polímero termoplástico vienen a deteriorarse.

55 La invención también proporciona una composición de moldeo termoplástica que comprende, como componentes adicionales (K), uno o más componentes seleccionados del grupo de agentes dispersantes (AD), sustancias tamponadoras (ST), reguladores del peso molecular (RP), cargas (C) y aditivos (A). La composición de moldeo termoplástica puede comprender también, como componentes adicionales, otros compuestos piroretardantes como, p. ej., borato de zinc.

60 En principio, los artículos moldeados termoplásticos también pueden contener otros productos de ABS piroretardantes como, p. ej., Starex ABS VH-0800 E (Samsung, Cheil Ind.), Kumho ABS HFA 700 (Korea Kumho Petrochem.), Magnum 5200 (Dow), Polilac PA-765A (Chi Mei), Cicolac KJB (General Electric).

65 El componente P es un copolímero de estireno y butadieno, p. ej., como el descrito en WO 2000/36010.

## ES 2 361 797 T3

Los métodos de prueba usados para la caracterización de los polímeros se cotejan brevemente a continuación:

### *Resistencia a los impactos con entalla Charpy (ak) [kJ/m<sup>2</sup>]:*

5 La resistencia a los impactos con entalla se determina a 23°C o -40°C según ISO 179-2/1eA (F) sobre especímenes de prueba (80 x 10 x 4 mm, producidos según ISO 294 en un molde casero a una temperatura de fusión de 250°C y a una temperatura del molde de 60°C).

### *Penetración (rigidez multiaxial) [Nm]:*

10 La penetración se determina según ISO 6603-2 sobre placas (60 x 60 x 2 mm, producidas según ISO 294 en un molde casero a una temperatura de fusión de 240°C y a una temperatura del molde de 50°C).

### *Fluidez (MVR[ml/10']):*

15 La fluidez se determina según ISO 1133 B sobre un polímero fundido a 220°C con una carga de 10 kg.

### *Elasticidad (módulo de elasticidad [MPa]):*

20 La elasticidad se prueba según ISO 527-2/1A/50 sobre especímenes de prueba (producidos según ISO 294 a una temperatura de fusión de 250°C y a una temperatura del molde de 60°C).

### *Cantidad de coagulado:*

25 Se determina la cantidad de coagulado, secada durante 17 horas a 80°C bajo nitrógeno (200 mbar), basándose en el caucho de injerto después de la filtración por medio de un tamiz cuya anchura de malla es aproximadamente 1 mm.

### *Tamaño de partícula:*

30 Los datos para el tamaño de partícula medio (d) son el tamaño de partícula medio en peso, que puede determinarse por medio de una ultracentrífuga analítica mediante el método de W. Mächtle, S. Harding (eds.), Analytische Ultrazentrifuge (AUC) en Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry Cambridge, Reino Unido 1992, pp. 1447-1475. La medida de la ultracentrífuga proporciona la distribución en peso acumulativa del diámetro de partícula de un espécimen. De esto, es posible deducir el porcentaje en peso de las partículas cuyo diámetro es igual a o menor que un cierto tamaño.

35 El tamaño de partícula también puede determinarse mediante fraccionación hidrodinámica (FHD). La medida de la FHD usa el flujo de un material portador líquido a través de una columna rellena con un material portador polimérico. Mientras que las partículas pequeñas que pueden penetrar en intersticios incluso relativamente pequeños pasan a través de la columna a un caudal de flujo, las partículas con un diámetro relativamente grande son transportadas más rápidamente. El tamaño de partícula se determina por medio de un detector UV (a una longitud de onda de 254 nm) al final de la columna. Los especímenes que han de probarse se diluyen preferiblemente hasta una concentración de 0,5 g/l del material portador líquido, y a continuación se someten a un procedimiento de filtración, y a continuación se cargan a la columna. Un equipo de FHD disponible comercialmente es proporcionado por Polymer Laboratories, por ejemplo. Los valores de FHD indicados se basan en la distribución de volúmenes.

40 El diámetro del tamaño de partícula medio en peso d<sub>50</sub> es aquel diámetro de partícula que es menor que el de 50% en peso de todas las partículas y mayor que el de 50% en peso de todas las partículas.

### *Índice de hinchamiento y contenido de gel [%]:*

45 Se produjo una película a partir de la dispersión acuosa de la base de injerto a través de la evaporación del agua, y 50 g de tolueno se mezclaron con 0,2 g de esta película. Después de 24 horas, el tolueno se eliminó mediante la succión del espécimen hinchado, y se midió el peso final del espécimen. Después de 16 horas de secado del espécimen a vacío a 110°C, se determinó de nuevo el peso del espécimen. Se calculó lo siguiente:

60 
$$\text{índice de hinchamiento IH} = \frac{\text{peso del espécimen después de la eliminación de disolvente mediante succión}}{\text{peso del espécimen secado a vacío}}$$

65 
$$\text{contenido de gel} = \frac{\text{peso del espécimen secado a vacío}}{\text{peso inicial del espécimen antes del hinchamiento}} \cdot 100\%$$

## ES 2 361 797 T3

### Viscosidad

El índice de viscosidad ( $V_z$ ) se determina según DIN 53726 sobre una solución de concentración 0,5% del polímero en DMF.

### Brillo (sensibilidad al brillo)

Para determinar el brillo, se usó una máquina de moldeo por inyección para producir placas rectangulares de dimensiones 40 mm x 60 mm x 2 mm de la masa fundida de polímero. Las temperaturas usadas aquí eran 230, 255 y 280°C. La temperatura del molde era 30°C, y los tiempos de inyección eran de 0,1 a 0,5 segundos. El brillo se determina a través de la medida de la reflexión de acuerdo con el estándar ISO 2813 con un ángulo de 45°, en cada caso sobre diez placas de ensayo, usando un equipo de BYK Mikrogilas.

### Extensión de la reticulación

Un método para caracterizar la extensión de la reticulación de polímeros es la medida de los tiempos de relajación de RMN de los protones lábiles, conociéndose estos como tiempos  $T_2$ .

Cuanto mayor es la extensión de reticulación de un polímero particular, menores son sus tiempos  $T_2$ .

Tiempos  $T_2$  habituales para las bases de injerto de la invención son tiempos  $T_2$  en el intervalo de 1 a 50 ms, preferiblemente de 2,5 a 40 ms, y de forma particularmente preferible de 2,5 a 30 ms, en cada caso medidos sobre especímenes peliculares a 80°C. El tiempo  $T_2$  se mide a través de la medida de la relajación de RMN de un espécimen deshidratado y pelicular de la dispersión de base de injerto. Para esto, a modo de ejemplo, el espécimen se seca durante la noche a vacío después de secar al aire y a continuación se prueba con un equipo de prueba adecuado. Sólo puede realizarse una comparación entre especímenes que se han probado mediante el mismo método, ya que la relajación es muy dependiente de la temperatura. El tiempo de relajación transversal eficaz de los materiales está en el intervalo de 1 a 50 ms cuando se mide a una frecuencia de resonancia de protones de 20 MHz y una temperatura de 140°C. Se utiliza una curva de caída de la magnetización para determinar los tiempos de relajación y está compuesta por un eco sólido y por una pluralidad de medidas del eco del espín. El tiempo de relajación eficaz se define como el tiempo después del cual la curva de caída de la magnetización ha caído hasta un factor de 1/e en comparación con la amplitud inicial determinada por medio del eco sólido.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención:

Los siguientes componentes se usaron para la preparación de las composiciones de moldeo termoplásticas:

Nombre	Tipo de material	Nombre comercial	Compañía	País
ABS	Copolímero de Acrilonitrilo-Estireno-Butadieno	Terluran®	BASF	Bélgica
SAN	Copolímero de Estireno-Acrilonitrilo (34% en peso de AN, índice de viscosidad 79 ml/g)			
TTP	Fosfato de trifenilo	Disflamoll® TP	Lanxess	Alemania
GTE	Grafito expansible térmicamente	Nord-Min® 503	Nordmann, Rassmann GmbH	Alemania
Teflon®	Dispersión de Teflon	PTFE TE-3893	C.H. Erbslöh	Alemania
ASA	Copolímero de Acrilonitrilo-Estireno-Acrilato de butilo	Luran® S	BASF	Alemania
BAPP	Bifosfato de bisfenol A	Reofos® BAPP	Chemtura	EE. UU. de A
ZB	Borato de zinc	Firebrake® ZB	Nordmann, Rassmann GmbH	Alemania
Melapur 200	Polifosfato de melamina	Melapur® 200	Ciba	Alemania
Styroflex	Copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno	Styroflex®	BASF	Alemania

## ES 2 361 797 T3

### *Preparación de muestras para un artículo moldeado termoplástico:*

Las muestras para la prueba de combustión se extruyeron y se moldearon por inyección usando una extrusora DSM twin-screw Midi con un dispositivo de moldeo por inyección. Las dimensiones de las barras de prueba estaban de acuerdo con el patrón de combustión vertical UL94 (grosor 1,6 mm).

Las muestras para la prueba mecánica se extruyeron usando una extrusora de doble tornillo ZSK30 (220°C). Posteriormente, las barras de ensayo se moldearon por inyección y se probaron (temperatura de moldeo por inyección 250°C/temperatura del molde 30°C).

### *Tiempo de combustión medio de las composiciones termoplásticas:*

Dos muestras con un grosor de 1,6 mm se quemaron de acuerdo con el estándar de ensayo de combustión vertical UL94. El tiempo de combustión total de ambas muestras se promedió.

### *Tratamiento superficial del componente GTE:*

Un aspecto adicional de la invención es modificar la superficie del GTE para hacerla compatible con la matriz polimérica termoplástica y/o compatible con la fase de caucho. La modificación con polímeros tipo SAN puede ayudar a mejorar la adhesión con la matriz de SAN de ABS, lo que ayuda a mejorar las propiedades frente a los impactos. Además, la modificación con compuestos piroretardantes de fósforo puede ayudar a mejorar la afinidad con la matriz o con la fase de caucho y adicionalmente puede mejorar la piroretardancia del material.

Se obtuvieron los siguientes resultados de prueba:

## **Ejemplos**

### **Ejemplo 1**

En la Tabla 1 se muestra que una cantidad favorable de grafito termoexpansible (GTE; componente C1) es 15% en peso (véase la Prueba B2). Con esta cantidad de GTE, se observaba el tiempo de combustión más bajo (en segundos).

TABLA 1

		B1	B2	B3	B4
ABS	[%]	22,6	22,6	22,6	22,6
SAN	[%]	47	50	53	55
TTP	[%]	12	12	12	12
GTE	[%]	18	15	12	10
Teflon	[%]	0,4	0,4	0,4	0,4
Tiempo de combustión medio	[s]	4,75	3,2	8,45	27,95

## ES 2 361 797 T3

### Ejemplo 2

La Tabla 2 muestra la influencia de variar las cantidades de fosfato de trifenilo (TPP; componente C2) sobre el comportamiento de combustión del material termoplástico. El tiempo de combustión más bajo se obtenía usando 12% en peso de TPP (véase la Prueba B2).

TABLA 2

		B6	B2	B7	B8	B9
ABS	[%]	22,6	22,6	22,6	22,6	22,6
SAN	[%]	48	50	52	54	56
TTP	[%]	14	12	10	8	6
GTE	[%]	15	15	15	15	15
Teflon	[%]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Tiempo de combustión medio	[s]	5,3	3,2	5,3	18,9	17,25

### Ejemplo 3

La Tabla 3 muestra la influencia de pequeñas cantidades de un polímero perfluorado (Teflon; componente C3). Sin Teflon, la muestra arde mucho más tiempo. Además, la muestra gotea durante la combustión.

TABLA 3

		B10	B2
ABS	[%]	22.6	22.6
SAN	[%]	50	50
TTP	[%]	12	12
GTE	[%]	15	15
Teflon	[%]	0	0.4
Tiempo de combustión medio	[s]	20,3	3,2

Las ventajas al añadir Teflon como componente pirorretardante son en particular:

- evita el goteo de la muestra durante la combustión,
- reduce el tiempo de combustión,
- incluso añadir pequeñas cantidades de Teflon a una formulación de polímero termoplástico (p. ej., con 70% de ABS, 15% de GTE y 12% de TPP) mejora el impacto con entalla y el módulo E.

Se obtuvieron resultados particularmente buenos cuando se añadía 0,4% en peso de Teflon a la composición termoplástica (el impacto con entalla se incrementa 50%, el módulo E se incrementa 3%).

## ES 2 361 797 T3

### Ejemplo 4

Además, con otros pirorretardantes en combinación con GTE y Teflon, puede obtener un ABS pirorretardante que arde menos de 10 segundos en la prueba de combustión vertical UL94 (véase la Tabla 4). Estos otros pirorretardantes se describen posteriormente.

TABLA 4

		B10	B11	B12	B13
ABS	[%]	22,6	22,6	22,6	22,6
SAN	[%]	56	56	56	50
GTE	[%]	15	15	15	15
Teflon	[%]	0,4	0,4	0,4	0,4
BAPP	[%]	6			
Melapur 200	[%]		6	3	
TPP	[%]			3	6
Firebrake ZB	[%]				6
Tiempo de combustión medio	[s]	1,8	2,0	4,6	6,3

### Ejemplo 5

#### *Experimentos adicionales con diferentes polímeros*

La mezcla pirorretardante funciona muy bien con polímeros de ABS pero también puede usarse con copolímeros de ASA (como los descritos en EP-A 0450485) (véase la Tabla 5).

TABLA 5

		B14
ASA	[%]	50
SAN	[%]	22,6
TTP	[%]	12
GTE	[%]	15
Teflon	[%]	0,4
Tiempo de combustión medio	[s]	3,4

## ES 2 361 797 T3

Ejemplos 6 y 7

*Mecánica mejorada de las composiciones termoplásticas*

- 5 La sustitución de una parte de Terluran por el copolímero de estireno-butadieno Styroflex® (BASF) mejora la mecánica de las composiciones termoplásticas como flujo, impacto con punción, impacto con entalla e impacto sin entalla (véase la Tabla 6). Con Styroflex®, el tiempo de combustión medio aumenta, pero todavía puede obtenerse una valoración V-1 de UL94 (tiempo de combustión < 30 s) (véase la Tabla 7).

10

TABLA 6

15

		M1	M2
Terluran®	[%]	72,6	57,6
Styroflex®	[%]		15
Disflamoll® TP	[%]	12	12
Blähgrafit Nord-Min® 503, NRC	[%]	15	15
Dispersión de Teflon	[%]	0,4	0,4
MVR, 200°C/10 kg	[cm <sup>3</sup> /10 min]	12,5	26,8
Penetración, ISO 6603-2/40/20c	[J]	2,8	4,4
Impacto con entalla (23°C)	[kJ/m <sup>2</sup> ]	5,7	14,4
Impacto sin entalla (23°C)	[kJ/m <sup>2</sup> ]	15,6	33

20

25

30

35

40

TABLA 7

45

		B15	B16
Terluran®	[%]	72,6	57,6
Styroflex®	[%]		15
Disflamoll TP	[%]	12	12
Blähgrafit/Nord-Min 503, NRC	[%]	15	15
Dispersión de Teflon	[%]	0,4	0,4
Tiempo de combustión medio	[s]	9,9	14,7

50

55

60

65

## ES 2 361 797 T3

### Ejemplo 8

#### Pruebas Comparativas

- 5 La Tabla 8 muestra que todos los componentes pirorretardantes C1, C2 y C3 separadamente no dan como resultado un material pirorretardante suficientemente eficaz. Todas estas muestras termoplásticas ardían completamente.

TABLA 8

		B17	B18	B19	B20	B21	
15	ABS	[%]	22,6	22,6	22,6	22,6	
	SAN	[%]	56	62,4	65,4	77	67,4
20	GTE	[%]		15			
	Teflon®	[%]			12		
25	TPP	[%]				0,4	
	Styroflex®	[%]					10
30	Tiempo de combustión medio	[s]	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 361 797 T3

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo termoplástica piroretardante, que comprende un copolímero termoplástico A, un copolímero de injerto B y un componente piroretardante C y además, si es apropiado, componentes adicionales P y K, donde la composición de moldeo comprende:

A: de 40 a 80% en peso de un copolímero termoplástico A, obtenible a partir de acrilonitrilo y de estireno o  $\alpha$ -metilestireno o de una mezcla compuesta por estireno y  $\alpha$ -metilestireno;

B: de 15 a 50% en peso de un copolímero de injerto B, que puede prepararse a partir de una base de injerto (B1), obtenible a través de la reacción de estireno y/o butadieno y/o acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, y eventualmente otros componentes copolimerizables; y una cobertura de injerto (B2), obtenible a través de la reacción de la base de injerto (B1) con una mezcla de estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo;

C: de 15 a 32% en peso del componente piroretardante C, que comprende al menos tres componentes:

(C1): un componente de grafito expansible (C1) en el que al menos 80% de C1 no se expande al calentar antes de alcanzar una temperatura de 270°C, y

(C2): un componente piroretardante fosforado (C2), y

(C3): un polímero perfluorado (C3);

P: de 0 a 15% en peso de un copolímero de estireno-butadieno P,

K: de 0 a 5% en peso de componentes adicionales K,

donde toda la composición de moldeo termoplástica combinada da exactamente 100% en peso.

2. Una composición de moldeo termoplástica piroretardante de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición de moldeo comprende:

A: de 40 a 80% en peso de un copolímero termoplástico A obtenible a partir de:

(A1): de 18 a 36% en peso, basado en el copolímero A, de acrilonitrilo, y

(A2): de 64 a 82% en peso, basado en el copolímero A, de estireno o  $\alpha$ -metilestireno o de una mezcla compuesta por estireno y  $\alpha$ -metilestireno;

B: de 15 a 50% en peso de un copolímero de injerto B, que puede prepararse a partir de:

(B1): de 50 a 70% en peso, basado en el copolímero de injerto B, de una base de injerto (B1), obtenible a través de la reacción de:

(B11): de 0 a 10% en peso, basado en la base de injerto (B1), de estireno,

(B12): de 90 a 100% en peso, basado en la base de injerto (B1), de butadieno, y

(B13): de 0,01 a 5% en peso, basado en la base de injerto (B1), de otros componentes, donde el total (B11) + (B12) + (B13) da exactamente 100% en peso; y

(B2): de 30 a 50% en peso, basado en el copolímero de injerto B, de una cobertura de injerto obtenible a través de la reacción de la base de injerto (B1) con una mezcla de:

(B21): de 72 a 82% en peso, basado en la cobertura de injerto (B2), de estireno, y

(B22): de 18 a 28% en peso, basado en la cobertura de injerto (B2), de acrilonitrilo,

donde la base de injerto (B1) y la cobertura de injerto (B2) totalmente combinadas dan exactamente 100% en peso del polímero de injerto B;

C: de 15 a 32% en peso del componente piroretardante C, que comprende:

(C1): un componente de grafito expansible (C1), en el que al menos 80% en peso de (C1) no se expande a temperaturas por debajo de 270°C, y

## ES 2 361 797 T3

(C2): un componente pirorretardante fosforado (C2), y

(C3): un polímero perfluorado (C3);

5 P: de 0 a 15% en peso de un copolímero de bloques de estireno-butadieno P,

K: de 0 a 5% en peso de componentes adicionales K,

donde toda la composición de moldeo termoplástica combinada da exactamente 100% en peso.

10

3. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende de 40 a 60% en peso de un copolímero termoplástico A, de 15 a 30% en peso de un copolímero de injerto B que es un copolímero de ABS o un copolímero de ASA, y de 15 a 32%, en particular de 20 a 32% en peso de un  
15 componente pirorretardante C, donde el componente pirorretardante C comprende:

(C1): de 20 a 80% en peso, basado en el componente pirorretardante C, de un grafito expansible (C1) con una temperatura de expansión de más de 270°C,

20 (C2): de 20 a 80% en peso, basado en el componente pirorretardante C, de un componente pirorretardante fosforado (C2), y

(C3): de 0,1 a 2% en peso, basado en el componente pirorretardante C, de una poliolefina perfluorada (C3).

25

4. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente pirorretardante fosforado (C2) es uno o más compuestos seleccionados de triarilfosfinas, un fosfato, un fosfito o un compuesto de fósforo que contiene nitrógeno, ésteres de oxoácido de fósforo (en lo sucesivo denominados en la presente "ácido fosfórico"), sales de ácido fosfórico, sales de ésteres de ácido fosfórico y sales de  
30 ácidos fosfóricos condensados.

5. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que componente pirorretardante fosforado (C2) es una triarilfosfina, un fosfato de triarilo o polifosfato amónico.

35 6. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente pirorretardante fosforado (C2) es fosfato de trifenilo o polifosfato amónico.

7. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos 80% en peso de (C1) se expande sólo a temperaturas de 280°C o más.

40

8. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el componente de grafito expansible (C1) tiene una distribución del tamaño de partícula en la que no más de 20% en peso de las partículas pasa a través de un tamiz de malla 80.

45 9. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el componente de poliolefina perfluorada (C3) es un polímero de politetrafluoroetileno.

10. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el componente pirorretardante C comprende:

50

(C1): de 8 a 15% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica, del grafito expansible (C1);

(C2): de 4 a 15%, en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica, del componente pirorretardante fosforado (C2); y

55

(C3): de 0,01 a 0,4% en peso, basado en la composición de moldeo termoplástica, de una poliolefina perfluorada (C3).

60 11. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende de 50 a 80% en peso de un copolímero termoplástico A, obtenible mediante polimerización en emulsión o en masa a partir de acrilonitrilo y estireno.

65 12. Una composición de moldeo termoplástica pirorretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende de 15 a 30% en peso de un copolímero de injerto B, bien obtenible a través de polimerización en emulsión a partir de estireno, butadieno y acrilonitrilo o bien obtenible a través de polimerización aniónica a partir de acrilato de butilo, estireno y acrilonitrilo.

## ES 2 361 797 T3

13. Procedimiento para la preparación de una composición de moldeo termoplástica piroretardante, que comprende la etapa de mezclado de un copolímero termoplástico A y de un copolímero de injerto B con un componente piroretardante C y además, si es apropiado, componentes adicionales P y K, en donde la composición de moldeo comprende:

- 5
- A: de 40 a 80% en peso de un copolímero termoplástico A, obtenible a partir de acrilonitrilo y de estireno o  $\alpha$ -metilestireno o de una mezcla compuesta por estireno y  $\alpha$ -metilestireno;
- 10
- B: de 15 a 50% en peso de un copolímero de injerto B, que puede prepararse a partir de una base de injerto (B1), obtenible a través de la reacción de estireno, butadieno y/o acrilato de butilo, y eventualmente otros componentes copolimerizables; y una cobertura de injerto (B2), obtenible a través de la reacción de la base de injerto (B1) con una mezcla de estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo;
- 15
- C: de 15 a 32% en peso del componente piroretardante C, que comprende al menos tres componentes:
- (C1): un componente de grafito expansible (C1) en el que al menos 80% de C1 no se expande al calentar antes de alcanzar una temperatura de 270°C, y
- 20
- (C2): un componente piroretardante fosforado (C2), y
- (C3): un polímero perfluorado (C3);
- P: de 0 a 15% en peso de un copolímero de bloques de estireno-butadieno P,
- 25
- K: de 0 a 5% en peso de componentes adicionales K,

y en donde toda la composición de moldeo termoplástica combinada da exactamente 100% en peso.

30 14. Uso de una composición de moldeo termoplástica piroretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para la preparación de artículos moldeados piroretardantes.

35 15. Un artículo moldeado preparado a partir de una composición de moldeo termoplástica piroretardante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.

40

45

50

55

60

65