

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 960**

51 Int. Cl.:

**B29C 47/00** (2006.01)

**B29C 47/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2011** **E 11770420 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015** **EP 2627491**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas ignífugas**

30 Prioridad:

**15.10.2010 EP 10187680**

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

**16.04.2015**

73 Titular/es:

**STYROLUTION EUROPE GMBH (100.0%)  
Erlenstrasse 2  
60325 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, MATTHIAS y  
GÜNTHERBERG, NORBERT**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 533 960 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**

Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas ignífugas

5 La invención se refiere a procedimientos para la preparación de masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 1. El documento WO 2009 043758 divulga un procedimiento según el preámbulo.

En la bibliografía se conocen masas poliméricas termoplásticas dotadas de grafito que puede expandirse, que se designa también como grafito expansivo, como agente ignífugo.

10 Por ejemplo se usa de acuerdo con el documento WO 2003/046071 grafito que puede expandirse en poliestireno (PS) o poliestireno modificado a resistencia elevada a los choques (HIPS). Además se requiere de acuerdo con este documento como componente de agente ignífugo adicional un compuesto que contiene halógeno en cantidades del 2 % al 11 %, calculado como halógeno.

15 Por motivo, por ejemplo, toxicológicos es deseable sin embargo evitar el uso de agentes ignífugos que contienen halógeno en la mayor parte posible.

20 En los documentos WO 2000/34367 y WO 2000/34342 se divulgan termoplásticos ignífugos libres de halógeno, que contienen grafito que puede expandirse y un compuesto de fósforo como componentes ignífugos. Sin embargo, las masas moldeables a base de este tipo de polímeros de estireno ignífugos son mejorables con respecto a su comportamiento de escurrimiento en caso de incendio.

25 La solicitud de patente KR-A 10 1996-0001006 divulga poliestireno ignífugo, comprendiendo los componentes de agente ignífugo grafito que puede expandirse, un compuesto de fósforo y teflón. El tamaño de partícula promedio del grafito que puede expandirse asciende a 5 µm. El teflón añadido como agente antigoteo se usa en cantidades del 1 al 5 por ciento en peso. Las masas moldeables ignífugas libres de halógeno así obtenidas tienen una buena estabilidad térmica y resistencia al choque.

30 Igualmente se divulgan en el documento WO 2009/007358 masas moldeables termoplásticas protegidas frente a las llamas con grafito expansivo, un compuesto de fósforo y un polímero fluorado, tratándose en el caso del componente de polímero de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y copolímeros de acrilato-estireno-acrilonitrilo (ASA).

35 Con frecuencia, en caso de masas moldeables termoplásticas que están dotadas de manera ignífuga de grafito que puede expandirse, es difícil conseguir por un lado una inhibición frente a las llamas suficiente, sin embargo por otro lado es difícil mantener propiedades mecánicas suficientemente buenas.

40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar masas moldeables termoplásticas dotadas de grafito que puede expandirse, que presenten en comparación con las masas moldeables conocidas una combinación mejorada de propiedades ignífugas y mecánicas así como un olor aceptable.

De acuerdo con esto se encontraron los procedimientos definidos anteriormente.

45 La dosificación del grafito que puede expandirse B1) en la prensa extrusora de tornillo sin fin se realiza de acuerdo con la invención en el intervalo de 0,7 L a 0,85 L de la longitud de la instalación.

50 Las masas moldeables termoplásticas preparadas de acuerdo con los procedimientos de acuerdo con la invención, que contienen al menos un grafito que puede expandirse, presentan en comparación con las masas moldeables conocidas una combinación mejorada de propiedades ignífugas y mecánicas y un olor propio relativamente bajo.

Los procedimientos de acuerdo con la invención así como los otros objetos de acuerdo con la invención se describen a continuación.

55 Las masas moldeables termoplásticas que pueden prepararse según los procedimientos de acuerdo con la invención contienen

A) del 40 % al 99 % en peso, preferentemente del 50 % al 95 % en peso, de manera especialmente preferente del 65 % al 90 % en peso, de componente A,

60 B) del 1 % al 60 % en peso, preferentemente del 5 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 % al 35 % en peso, de componente B y

C) del 0 % al 60 % en peso, preferentemente del 0 % al 45 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 % al 25 % en peso de componente C,

65 donde los porcentajes en peso respectivamente se refieren al peso total de los componentes A) a C) y juntos dan como resultado el 100 % en peso.

El componente de agente ignífugo B) puede estar constituido básicamente de manera exclusiva por el componente B1), el grafito que puede expandirse. En una forma de realización preferente de la invención, el componente de agente ignífugo B) comprende a parte del grafito que puede expandirse sin embargo otros componentes, en particular los componentes B2) y B3) aún descritos a continuación.

- 5 El componente de agente ignífugo B) comprende en una forma de realización en particular
- 10 B1) del 20 % al 79,99 % en peso, preferentemente del 30 % al 69,9 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 % al 59,5 % en peso, del componente B1),  
 B2) del 20 % al 79,99 % en peso, preferentemente del 30 % al 69,9 % en peso, de manera especialmente preferente del 40 % al 59,5 % en peso, del componente B2) y  
 B3) del 0,01 % al 4 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 2 % en peso, del componente B3),
- 15 donde los porcentajes en peso respectivamente se refieren al peso total de los componentes B1) a B3) y juntos dan como resultado el 100 % en peso.

Componente A):

- 20 Como componente A) de las masas moldeables termoplásticas son adecuados básicamente todos los polímeros termoplásticos o mezclas de los mismos conocidos por el experto y descritos en la bibliografía.

Son adecuados como componente A) por ejemplo

- 25 - poliolefinas tal como polietileno y polipropileno,  
 - poli(cloruro de vinilo),  
 - polímeros de estireno tales como poliestireno (modificado a resistencia elevada a los choques o no modificado a resistencia elevada a los choques),  
 - copolímeros aromáticos de vinilo modificados a resistencia elevada a los choques tales como ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato) y MABS (ABS transparente, que contiene unidades de metacrilato),  
 30 - copolímeros de bloque de estireno-butadieno ("SBC"), en particular elastómeros termoplásticos a base de estireno ("STPE"),  
 - policarbonatos (por ejemplo Makrolon® de Bayer AG),  
 35 - poli(metacrilatos de metilo) (PMMA).

Preferentemente como componente A) pueden usarse uno o varios polímeros seleccionados del grupo ASA, ABS y poliestireno.

- 40 Los copolímeros aromáticos de vinilo modificados a resistencia elevad a los choques preferentes son copolímeros modificados a resistencia elevada a los choques de monómeros aromáticos de vinilo y cianuros de vinilo (en particular SAN). Preferentemente se usan como SAN modificado a resistencia elevada a los choques polímeros de ASA y/o polímeros de ABS, así como polímeros de (met)acrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno ("MABS", ABS transparente), sin embargo también combinaciones de SAN, ABS, ASA y MABS con otros termoplásticos tales como policarbonato, poliamida, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), PVC, poliolefinas.
- 45

Por polímeros de ASA se entiende en general polímeros de SAN modificados a resistencia elevada a los choques, en los que se encuentran copolímeros de injerto elásticos como caucho de compuestos aromáticos de vinilo, en particular estireno, y cianuros de vinilo, en particular acrilonitrilo en cauchos de poli(acrilato de alquilo) en una matriz de copolímero de en particular estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo.

50

Por polímeros de ABS se entiende en general polímeros de SAN modificados a resistencia elevada a los choques, en los que se encuentran polímeros de dieno, en particular 1,3-polibutadieno, en una matriz de copolímero de en particular estireno y/o  $\alpha$ -metilestireno y acrilonitrilo.

55

Como componente A) son adecuados básicamente también todos los copolímeros de bloque de estireno conocidos por el experto y SBC descritos en la bibliografía. Preferentemente se usan S-TPE, en particular aquéllos con un alargamiento de rotura superior al 300 %, de manera especialmente preferente superior al 500 %, en particular superior a del 500 % al 600 % (estos y todos otros alargamientos de rotura y estas y todas otras resistencias a la tracción mencionados en esta solicitud se determinan en el ensayo de tracción de manera correspondiente a la norma ISO 527-2:1996 en probetas del tipo 1BA (anexo A de la norma mencionada: "kleine Probekörper")).

60

De manera especialmente preferente se añaden mezclando como SBC o S-TPE un copolímero de bloque lineal o en forma de estrella de estireno-butadieno con bloques de poliestireno S que se encuentran fuera y bloques de copolímero de estireno-butadieno que se encuentran entremedias con distribución estadística de estireno/butadieno (S/B)<sub>al azar</sub> o un gradiente de estireno (S/B)<sub>variación gradual</sub> (por ejemplo Styrolux® o en particular Styroflex® de BASF SE,

65

K-Resin<sup>®</sup> de CPC). Otros componentes C) se comercializan con las marcas Cariflex<sup>®</sup>, Kraton<sup>®</sup>, Tufprene<sup>®</sup>, Asaflex<sup>®</sup>.

El contenido total en butadieno de SBC se encuentra preferentemente en el intervalo del 15 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 25 % al 40 % en peso, el contenido total en estireno se encuentra de manera correspondiente preferentemente en el intervalo del 50 % al 85 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 60 % al 75 % en peso.

Preferentemente, el bloque de estireno-butadieno (S/B) está compuesto del 30 % al 75 % en peso de estireno y del 25 % al 70 % en peso de butadieno. De manera especialmente preferente, un bloque (S/B) tiene una proporción de butadieno del 35 % al 70 % en peso y una proporción de estireno del 30 % al 65 % en peso.

La proporción de los bloques de poliestireno S se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 % al 40 % en peso, en particular en el intervalo del 25 % al 35 % en peso, con respecto a todo el copolímero de bloque. La proporción de los bloques de copolímero S/B se encuentra preferentemente en el intervalo del 60 % al 95 % en peso, en particular en el intervalo del 65 % al 75 % en peso.

Se prefieren especialmente como componente A) copolímeros de bloque lineales de estireno-butadieno de la estructura general S-(S/B)-S con uno o varios bloques (S/B)<sub>al azar</sub> que se encuentran entre los dos bloques S, que presentan una distribución estadística de estireno/butadieno. Tales copolímeros de bloque pueden obtenerse mediante polimerización aniónica en un disolvente no polar con adición de un codisolvente polar o de una sal de potasio, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 1995/35335 o WO 1997/40079.

Como contenido en vinilo se entiende la proporción relativa de enlaces 1,2 de las unidades de dieno, con respecto a la suma de los enlaces 1,2, 1,4-cis y 1,4-trans. El contenido en 1,2-vinilo en el bloque de copolímero de estireno-butadieno (S/B) se encuentra preferentemente por debajo del 20 %, en particular en el intervalo del 10 % al 18 %, de manera especialmente preferente en el intervalo del 12 - 16 %.

Las proporciones insaturadas, en particular aquéllas que se derivan de butadieno, de los S-TPE y SBC que pueden usarse como componente A) pueden hidrogenarse también total o parcialmente. En caso de SBC (parcialmente) hidrogenado puede ser la proporción de enlaces 1,2 de la unidad de dieno antes de la etapa de hidrogenación también de hasta el 60 %.

Como componente A) son adecuadas por ejemplo también poliolefinas parcialmente cristalinas, tales como homopolímeros o copolímeros de etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, 4-metil-penteno-1 así como copolímeros de etileno con acetato de vinilo, alcohol vinílico, acrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato. Preferentemente se usa como componente A un polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polipropileno (PP), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) o copolímero de etileno-acrilo. Un componente A) en particular preferente es polipropileno.

Los policarbonatos adecuados como componente A) tienen preferentemente un peso molecular (valor promediado en peso  $M_w$ , determinado por medio de cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano frente a patrones de poliestireno) en el intervalo de 10.000 a 60.000 g/mol. Éstos pueden obtenerse por ejemplo de manera correspondiente al procedimiento del documento DE-B-1 300 266 mediante policondensación de superficie límite o de acuerdo con el procedimiento del documento DE-A-1 495 730 mediante reacción de carbonato de difenilo con bisfenoles. El bisfenol preferente es 2,2-di(4-hidroxifenil)propano, designado en general (como también a continuación) como bisfenol A. En lugar de bisfenol A pueden usarse también otros compuestos de dihidroxilo aromáticos, en particular 2,2-di(4-hidroxifenil)pentano, 2,6-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilsulfano, 4,4'-dihidroxidifeniléter, sulfito de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 1,1-di-(4-hidroxifenil)etano, 4,4-dihidroxidifenilo o dihidroxidifenilcicloalcanos, preferentemente dihidroxidifenilciclohexanos o dihidroxidifenilciclopentanos, en particular 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano así como mezclas de los compuestos de dihidroxilo mencionados anteriormente.

Los policarbonatos especialmente preferentes son aquéllos a base de bisfenol A o bisfenol A junto con hasta el 80 % en mol de los compuestos de dihidroxilo aromáticos mencionados anteriormente.

Los policarbonatos especialmente muy adecuados como componente A) son aquéllos que contienen unidades que se derivan de ésteres de resorcinol o ésteres de alquilresorcinol, tal como se describen por ejemplo en los documentos WO 2000/61664, WO 2000/15718 o WO 2000/26274; tales policarbonatos se comercializan por ejemplo por General Electric Company con la marca Sollix<sup>®</sup>.

También pueden usarse copolicarbonatos de acuerdo con el documento US 3.737.409; son de especial interés a este respecto copolicarbonatos a base de bisfenol A y di-(3,5-dimetildihidroxifenil)sulfona, que se caracterizan por una alta estabilidad de conformación en caliente. Además es posible usar mezclas de distintos policarbonatos.

Los pesos moleculares promedios (valor promediado en peso  $M_w$ , determinado por medio de cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano frente a patrones de poliestireno) de los policarbonatos se encuentran de

acuerdo con la invención en el intervalo de 10.000 a 64.000 g/mol. Preferentemente, éstos se encuentran en el intervalo de 15.000 a 63.000, en particular en el intervalo de 15.000 a 60.000 g/mol. Esto significa que los policarbonatos tienen viscosidades en disolución relativas en el intervalo de 1,1 a 1,3, medidas en disolución al 0,5 % en peso en diclorometano a 25 °C, preferentemente de 1,15 a 1,33. Preferentemente se diferencian las viscosidades en disolución relativas de los policarbonatos usados en no más de 0,05, en particular no más de 0,04.

Los policarbonatos pueden usarse tanto como material molido como en forma granulada.

Generalmente es adecuado como componente A) cualquier poliuretano termoplástico aromático o alifático, preferentemente son adecuados poliuretanos termoplásticos alifáticos amorfos, que son transparente. El experto conoce poliuretanos termoplásticos alifáticos y su preparación, por ejemplo por los documentos EP-A1 567 883 o DE-A 10321081, y éstos están disponibles comercialmente, por ejemplo, con las marcas Texin® y Desmopan® de Bayer Aktiengesellschaft.

#### 15 Componente B):

Las masas moldeables termoplásticas que pueden prepararse según los procedimientos de acuerdo con la invención contienen como componente B) una mezcla de agentes ignífugos que comprenden grafito que puede expandirse B1).

En una forma de realización preferente de la invención, las masas moldeables termoplásticas que pueden prepararse según los procedimientos de acuerdo con la invención comprenden

- 25 B1) grafito que puede expandirse,
- B2) uno o varios compuestos ignífugos que contienen fósforo y
- B3) un polímero que contiene flúor.

Las masas moldeables que pueden prepararse según los procedimientos de acuerdo con la invención contienen como componente B1) grafito que puede expandirse conocido por el experto y descrito en la bibliografía, el denominado grafito expansivo (grafito que puede expandirse con calor). Éste se deriva por regla general de grafito natural o sintético. El grafito expansivo puede obtenerse por ejemplo mediante oxidación de grafito natural y/o sintético. Como agentes de oxidación pueden usarse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o ácido nítrico en ácido sulfúrico. Además puede prepararse el grafito expansivo mediante reducción, por ejemplo con naftalenuro de sodio en un disolvente orgánico aprótico.

Debido a su estructura de red de capas, el grafito puede formar formas especiales de enlaces de intercalación. En estos denominados enlaces intermedios de la red cristalina se han captado átomos moléculas extrañas en proporciones en parte estequiométricas en los huecos entre los átomos de carbono. La superficie del grafito expansivo puede estar revestida con un agente de revestimiento para obtener una mejor compatibilidad en comparación con la matriz de termoplástico, por ejemplo con acabados de silano conocidos por el experto.

Para el caso de que el grafito expansivo se obtuviera mediante la oxidación anteriormente mencionada, puede ser necesario añadir un compuesto alcalino, dado que el grafito expansivo (mediante el ácido contenido) puede causar por lo demás la corrosión de las masas moldeables y/o de los aparatos de almacenamiento y preparación de las masas moldeables de este tipo. En particular, los compuestos alcalinos así como Mg(OH)<sub>2</sub> o hidróxidos de Al pueden añadirse en cantidades de hasta el 10 %, preferentemente de hasta el 5 % en peso (con respecto al 100 % en peso de B1). Ventajosamente se realiza el mezclado antes de que los componentes se preparen.

Preferentemente, la extensión por calor del grafito expansivo en caso de calentamiento rápido de temperatura ambiente a 800 °C (en dirección del eje c del cristal) asciende a al menos 100 ml/g, preferentemente al menos 110 ml/g (la denominada modificación de volumen específico).

Es esencial para la idoneidad como agente ignífugo que el grafito expansivo no se extienda en dimensión más grande a temperaturas por debajo de 270 °C, preferentemente por debajo de 280 °C. Por esto entiende el experto que el grafito expansivo a las temperaturas mencionadas experimenta en un espacio de tiempo de 10 min una expansión de volumen inferior al 20 %.

El coeficiente de extensión (como parámetro específico) significa por regla general la diferencia entre el volumen específico (ml/g) tras calentamiento y el volumen específico a temperatura ambiente de 20 °C. Esto se mide generalmente según las siguientes instrucciones: un recipiente de cuarzo se calienta hasta 1000 °C en un horno eléctrico de masa fundida. Se añaden 2 g del grafito expansivo rápidamente en el recipiente de cuarzo y éste se deja durante 10 s en el horno de masa fundida.

El peso de 100 ml del grafito expandido se mide para determinar la denominada "densidad aparente suelta". El valor inverso forma entonces el volumen específico a esta temperatura. El volumen específico a temperatura ambiente se mide correspondientemente a 20 °C. (coeficiente de extensión = volumen espec. tras calentamiento - volumen

específico a 20 °C).

El tamaño de partícula promedio  $D_{50}$  del grafito expansivo (determinado a partir de la distribución de volumen integral como promedio en volumen de los tamaños de partícula, tal como se determinan por medio de difracción de luz láser en un Malvern-Mastersizer 2000 en el polvo seco; la difracción de luz láser proporciona la distribución integral del diámetro de partícula de una muestra; de esto puede deducirse qué porcentaje de partículas tienen un diámetro igual o inferior a un tamaño determinado; el diámetro de partícula promedio, que se designa también como valor  $D_{50}$  de la distribución de volumen integral, se define a este respecto como el diámetro de partícula en el que el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro más pequeño que el diámetro que corresponde al valor  $D_{50}$ ; igualmente entonces, el 50 % en peso de las partículas tienen un diámetro más grande que el valor  $D_{50}$ ) se encuentra antes del mezclado en masa fundida en la prensa extrusora de tornillo sin fin preferentemente entre 10  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 30  $\mu\text{m}$  y 850  $\mu\text{m}$ , en particular preferentemente entre 200  $\mu\text{m}$  y 700  $\mu\text{m}$ . Si los tamaños de partícula promedio son más bajos, no se consigue por regla general una acción de protección frente a la llama suficiente; si éstos son más grandes, se ven influidas habitualmente de manera negativa las propiedades mecánicas de las masas moldeables termoplásticas.

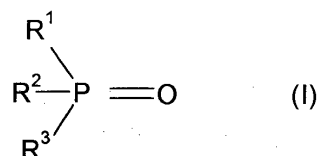
La densidad del grafito expansivo se encuentra habitualmente en el intervalo de 0,4 a 2  $\text{g/cm}^3$ .

En el caso de los compuestos que contienen fósforo del componente B2) se trata de compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen fósforo, en los que el fósforo tiene el grado de valencia de -3 a +5. Por el grado de valencia se entenderá el término "grado de oxidación", tal como se reproduce éste en Lehrbuch der Anorganischen Chemie de A.F. Hollemann y E. Wiberg, Walter des Gruyter y Co. (1964, 57ª a 70ª edición), página 166 a 177. Los compuestos de fósforo de los grados de valencia -3 a +5 se derivan de fosfina (-3), difosfina (-2), óxido de fosfina (-1), fósforo elemental (+0), ácido hipofosforoso (+1), ácido fosforoso (+3), ácido hipodifosfórico (+4) y ácido fosfórico (+5).

Del gran número de compuestos que contienen fósforo adecuados como componente B2), en particular los fosfatos, fosfitos, fosfonatos, ésteres de fosfato inorgánicos u orgánicos, fósforo rojo y óxido de trifenilfosfina, se mencionan únicamente algunos ejemplos. Ciertos ejemplos de compuestos de fósforo de la clase fosfina que presentan el grado de valencia -3 son fosfinas aromáticas, tales como trifenilfosfina, tritolilfosfina, trionilfosfina, trinaftilfosfina y trisonilfenilfosfina entre otros. Es especialmente adecuado trifenilfosfina.

Los ejemplos de compuestos de fósforo de la clase de difosfina que presentan el grado de valencia -2 son tetrafenildifosfina, tetraaftildifosfina entre otros. Es especialmente adecuado tetraaftildifosfina.

Los compuestos de fósforo del grado de valencia -1 se derivan del óxido de fosfina. Son adecuados óxidos de fosfina de fórmula general (I)



donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  en la fórmula (I) significan grupos alquilo, arilo, alquilarilo o cicloalquilo iguales o distintos con 8 a 40 átomos de C.

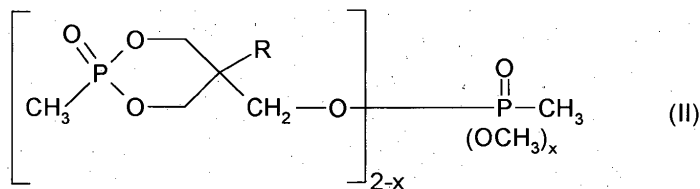
Los ejemplos de óxidos de fosfina son óxido de trifenilfosfina, óxido de tritolilfosfina, óxido de trisonilfenilfosfina, óxido de triciclohexilfosfina, óxido de tris-(n-butil)-fosfina, óxido de tris-(n-hexil)-fosfina, óxido de Tris-(n-octil)-fosfina, óxido de tris-(cianoetil)-fosfina, óxido de bencil-bis-(ciclohexil)-fosfina, óxido de bencil-bisfenilfosfina, óxido de fenil-bis-(n-hexil)-fosfina. Se prefieren además productos de reacción oxidados de fosfina con aldehídos, en particular de t-butilfosfina con glioxal. De manera especialmente preferente se usan óxido de trifenilfosfina, óxido de triciclohexilfosfina, óxido de tris-(n-octil)-fosfina y óxido de tris-(cianoetil)-fosfina, en particular óxido de trifenilfosfina. Igualmente es adecuado sulfuro de trifenilfosfina y sus derivados de los óxidos de fosfina descritos anteriormente.

El fósforo del grado de valencia  $\pm 0$  es el fósforo elemental. Se tienen en cuenta el fósforo rojo y fósforo negro. Se prefiere fósforo rojo.

Los compuestos de fósforo del "grado de oxidación" +1 son por ejemplo hipofosfitos de naturaleza puramente orgánica, por ejemplo hipofosfitos orgánicos, tales como éster de hipofosfito de celulosa, ésteres de los ácidos hipofosforosos con dioles, tales como por ejemplo de 1,10-dodecildiol. Pueden usarse también ácidos fosfínicos sustituidos y sus anhídridos, tales como por ejemplo ácido difenilfosfínico. Además se tienen en cuenta ácido difenilfosfínico, ácido di-p-tolilfosfínico, anhídrido de ácido di-cresilfosfínico. Sin embargo se tienen en cuenta también compuestos tales como éster de hidroquiona-bis(ácido difenilfosfínico), de etilenglicol-bis(ácido difenilfosfínico), de propilenglicol-bis(ácido difenilfosfínico) entre otros. Además son adecuadas las amidas de ácido

aril(alquilo)fosfínico, tales como por ejemplo dimetilamida de ácido difenilfosfínico y derivados de ácido sulfonamidoaril(alquilo)fosfínico, tales como por ejemplo ácido p-tolilsulfonamido-difenilfosfínico. Preferentemente se usan ésteres de hidroquina-bis(ácido difenilfosfínico) y de etilenglicol-bis(ácido difenilfosfínico) y el bisdifenilfosfinato de la hidroquinona.

5 Los compuestos de fósforo del grado de oxidación +3 se derivan del ácido fosforoso. Son adecuados los fosfonatos cíclicos que se derivan del pentaeritritol, neopentilglicol o brencatequina, tales como por ejemplo compuestos de acuerdo con la fórmula (II)

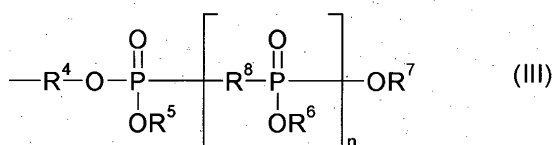


10 donde R significa un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, preferentemente resto metilo, x=0 o 1 (por ejemplo Amgard® P 45 de la empresa Albright & Wilson).

15 Además está contenido el fósforo del grado de valencia +3 en fosfitos de triarilo(alquilo), tales como por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfito de tris(4-decilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) o fosfito de fenildidecilo entre otros. Sin embargo se tienen en cuenta también difosfitos, tales como por ejemplo 1,2-bis(difosfito) de propilenglicol o fosfitos cíclicos que se derivan de pentaeritritol, neopentilglicol o brencatequina. Se prefieren especialmente fosfonato y fosfito de metilneopentilglicol así como difosfonato y difosfito de dimetilpentaeritritol.

20 Como compuestos de fósforo del grado de oxidación +4 se tienen en consideración sobre todo hipodifosfatos, tales como por ejemplo hipodifosfato de tetrafenilo o hipodifosfato de bisneopentilo.

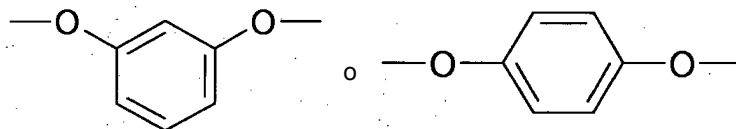
25 Como compuestos de fósforo del grado de oxidación +5 se tienen en consideración sobre todo fosfatos sustituidos con alquilo y arilo. Ciertos ejemplos son fosfato de fenilbisdodecilo, hidrogenfosfato de feniletilo, fosfato de fenilbis(3,5,5-trimetilhexilo), fosfato de etildifenilo, fosfato de 2-etilhexildi(tolilo), hidrogenofosfato de difenilo, fosfato de bis(2-etilhexil)-p-tolilo, fosfato de tritolilo, fosfato de bis(2-etilhexil)-fenilo, fosfato de di(nonil)fenilo, hidrogenofosfato de fenilmetilo, fosfato de di(dodecil)-p-tolilo, fosfato de p-tolil-bis(2,5,5-trimetilhexilo) o fosfato de 2-etilhexildifenilo. Son especialmente adecuados los compuestos de fósforo, en los que cada resto es un resto ariloxilo. Es muy especialmente adecuado fosfato de trifenilo y bis-(difenilfosfato) de resorcinol y sus derivados sustituidos en el núcleo de fórmula general (III) (RDP):



35 en la que los sustituyentes en la fórmula (III) tienen el siguiente significado:

R<sup>4</sup>-R<sup>7</sup> un resto aromático con 6 a 20 átomos de C, preferentemente un resto fenilo que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de C, preferentemente metilo,

40 R<sup>8</sup> un resto fenol divalente, preferentemente



45 y n un valor promedio entre 0,1 y 100, preferentemente de 0,5 a 50, en particular de 0,8 a 10 y muy especialmente de 1 a 5.

50 Los productos de RPD que pueden obtenerse en el comercio con la marca registrada Fyroxflex® o Fyrol®-RDP (Akzo) así como CR 733-S (Daihachi) son mezclas, de manera condicionada por el procedimiento de preparación, de aproximadamente el 85 % de RDP (n=1) con aproximadamente el 2,5 % de fosfato de trifenilo así como aproximadamente el 12,5 % de proporciones oligoméricas, en las que el grado de oligomerización asciende en la mayoría de los casos a menos de 10.

Además pueden usarse también fosfatos cíclicos. Es especialmente adecuado, según esto, difosfato de difenilpentaeritritol y fosfato de fenilneopentilo.

Además de los compuestos de fósforo de bajo peso molecular mencionados anteriormente se tienen en cuenta aún compuestos de fósforo oligoméricos y poliméricos.

Tales compuestos de fósforo orgánicos libres de halógeno poliméricos con fósforo en la cadena polimérica se producen por ejemplo en la preparación de dihaluros de fosfina insaturados pentacíclicos, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A 20 36 173. El peso molecular, medido por medio de osmometría de presión de vapor en dimetilformamida, de los poli(óxidos de fosfolina) debe encontrarse en el intervalo de 500 a 7000, preferentemente en el intervalo de 700 a 2000.

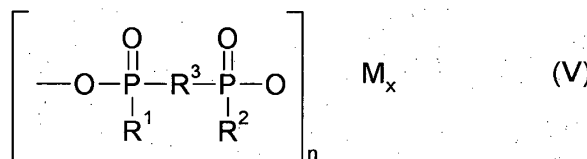
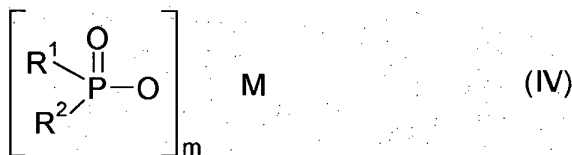
El fósforo tiene según esto el grado de oxidación -1.

Además pueden usarse polímeros de coordinación inorgánicos de ácidos aril(alquil)-fosfínicos tales como por ejemplo poli-β-sodio(l)-metilfenilfosfinato. Su preparación se indica en el documento DE-A 31 40 520. El fósforo tiene el número de oxidación +1.

Además pueden producirse tales compuestos de fósforo poliméricos libres de halógeno mediante la reacción de un cloruro de ácido fosfónico, tal como por ejemplo dicloruro de ácido fenil-, metil-, propil-, estiril- y vinilfosfónico con fenoles bifuncionales, tales como por ejemplo hidroquinona, resorcina, 2,3,5-trimetilhidroquinona, bisfenol-A, tetrametilbisfenol-A.

Otros compuestos de fósforo poliméricos libres de halógeno, que pueden estar contenidos en las masas moldeables de acuerdo con la invención, se preparan mediante reacción de tricloruro de óxido fosfórico o dicloruros de éster de ácido fosfórico con una mezcla de fenoles monofuncionales, bifuncionales y trifuncionales y otros compuestos que llevan grupos hidroxilo (véase Houben-Weyl-Müller, Thieme-Verlag Stuttgart, Organische Phosphorverbindungen Teil II (1963)). Además pueden prepararse fosfonatos poliméricos mediante reacciones de transesterificación de ésteres de ácido fosfónico con fenoles bifuncionales (véase el documento DE-A 29 25 208) o mediante reacciones de ésteres de ácido fosfónico con diaminas o diamidas o hidrazidas (véase el documento US 4.403.075), son embargo se tiene en cuenta también el poli(fosfato de amonio) inorgánico.

Pueden usarse también los fosfitos, fosfatos y fosfonatos de pentaeritritol oligoméricos de acuerdo con el documento EP-B 008 486, por ejemplo Mobil Antiblaze® 19 (marca registrada de la empresa Mobil Oil) (véanse las fórmulas (IV) y (V)):



donde los sustituyentes en las fórmulas (IV) y (V) tienen el siguiente significado:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, que contiene eventualmente un grupo hidroxilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo; fenilo; siendo preferentemente al menos un resto R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>, en particular R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> hidrógeno;

R<sup>3</sup> alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, lineal o ramificado, por ejemplo metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno, n-dodecileno; arileno, por ejemplo fenileno, naftileno; alquilarileno, por ejemplo metil-fenileno, etil-fenileno, terc-butil-fenileno, metilnaftileno, etil-naftileno, terc-butil-naftileno; arilalquilenos, por ejemplo fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno, fenil-butileno;

M un metal alcalinotérreo, metal alcalino, Al, Zn, Fe, boro;

m un número entero de 1 a 3;

n un número entero de 1 y 3 y



x 1 o 2.

Se prefieren especialmente compuestos de fórmula IV, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son hidrogeno, siendo M preferentemente Ca, Zn o Al y prefiriéndose muy especialmente fosfinato de calcio como compuesto. Los productos de este tipo pueden obtenerse en el comercio, por ejemplo, como fosfinato de calcio.

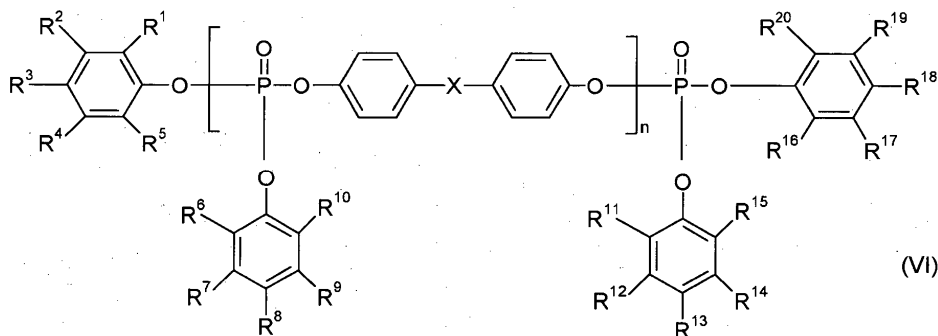
Las sales adecuadas de fórmula IV o V, en las que únicamente un resto R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> significa hidrógeno, son por ejemplo sales del ácido fenilfosfínico, prefiriéndose sus sales de Na y/o Ca.

Además, las sales preferentes presentan un resto alquilo R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> que contienen grupos hidroxilo. Éstas pueden obtenerse por ejemplo mediante hidroximetilación. Los compuestos preferentes son sales de Ca, Zn y Al.

El tamaño de partícula promedio D<sub>50</sub> del componente B2) (determinado tal como se ha descrito en el tamaño de partícula promedio D<sub>50</sub> del grafito que puede expandirse B1)) es preferentemente inferior a 10 μm, preferentemente inferior a 7 μm y en particular inferior a 5 μm.

El valor D<sub>10</sub> es preferentemente inferior a 4 μm, en particular 3 μm y de manera muy especialmente preferente inferior a 2 μm. Los valores d<sub>90</sub> preferentes son inferiores a 40 μm y en particular inferiores a 30 μm y de manera muy especialmente preferente inferiores a 20 μm.

Además se prefieren compuestos de fósforo de fórmula general (VI):



donde los sustituyentes en la fórmula VI tienen el siguiente significado:

R<sup>1</sup> a R<sup>20</sup> independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado de hasta 6 átomos de C

n un valor promedio de 0,5 a 50 y

X un enlace sencillos, C=O, S, SO<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Los compuestos B2) preferentes son aquéllos de fórmula VI, en los que R<sup>1</sup> a R<sup>20</sup> significan independientemente entre sí hidrógeno y/o un resto metilo. Para el caso de que R<sup>1</sup> a R<sup>20</sup> signifiquen independientemente entre sí un resto metilo, se prefieren aquellos compuestos en los que los restos R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>20</sup> en posición orto con respecto al oxígeno del grupo fosfato representen al menos un resto metilo. Además se prefieren compuestos B2) en los que por anillo aromático está presente un grupo metilo, preferentemente en posición orto y los otros restos significan hidrógeno.

En particular se prefieren como sustituyentes SO<sub>2</sub> y S, así como de manera muy especialmente preferente C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para X en la fórmula (VI) anterior.

n asciende en la fórmula (VI) anterior preferentemente como valor promedio a de 0,5 a 5, en particular de 0,7 a 2 y en particular a aproximadamente 1.

La indicación de n como valor promedio resulta por el procedimiento de preparación de los compuestos mencionados anteriormente, de modo que el grado de oligomerización ascienda en la mayoría de los casos a menos de 10 y estén contenidas bajas proporciones (en la mayoría de los casos < 5 % en peso) de fosfato de trifenilo, siendo esto distinto entre cargas. Tales compuestos B2) pueden obtenerse en el comercio como CR - 741 de la empresa Daihachi.

Como componente B3), las masas moldeables contienen un polímero que contiene flúor. Preferentemente son polímeros de etileno que contienen flúor. Según esto se trata de polímeros de etileno con un contenido en flúor del

55 % al 76 % en peso, preferentemente del 70 % al 76 % en peso.

Ciertos ejemplos de ello son politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoro-propileno o copolímeros de tetrafluoroetileno con proporciones más pequeñas (pro regla general de hasta el 50 % en peso) de monómeros etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse. Éstos se describen por ejemplo por Schildknecht en "Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, página 484 a 494 y por Wall en "Fluoropolymers" (Willey Interscience, 1972).

Estos polímeros de etileno que contienen flúor se encuentran distribuidos de manera homogénea en las masas moldeables y presentan preferentemente un tamaño de partícula promedio  $D_{50}$  en el intervalo de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Estos tamaños de partícula bajos pueden conseguirse de manera especialmente preferente mediante uso de dispersiones acuosas de polímeros de etileno que contienen flúor y su incorporación en una masa fundida polimérica.

Componente C):

Las masas moldeables termoplásticas que pueden prepararse mediante los procedimientos de acuerdo con la invención pueden contener uno o varios aditivos (distintos de los componentes A) y B)) como componente C). Son adecuados básicamente todos los aditivos habituales de plástico conocidos por el experto y descritos en la bibliografía. Los aditivos habituales de plástico en el sentido de la presente invención son por ejemplo estabilizadores y agentes retardantes de la oxidación, agentes contra la descomposición térmica y descomposición mediante luz ultravioleta, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, colorantes y pigmentos y ablandadores así como fibras, por ejemplo fibras de vidrio o fibras de carbono.

Los agentes retardantes de la oxidación y los estabilizadores térmicos que pueden añadirse a la masa moldeable termoplástica de acuerdo con la invención son por ejemplo haluros de metales del grupo I del sistema periódico, por ejemplo haluros de sodio, de potasio, de litio. Además pueden usarse fluoruro de cinc y cloruro de cinc. Además pueden usarse fenoles estéricamente impedidos, hidroquinonas, representantes sustituidos de este grupo, aminas aromáticas secundarias, eventualmente en unión con ácidos que contienen fósforo o sus sales y mezclas de estos compuestos, preferentemente en concentraciones de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de las masas moldeables termoplásticas.

Junto con los antioxidantes y estabilizadores térmicos mencionados anteriormente a modo de ejemplo pueden usarse los denominados co-estabilizadores, en particular co-estabilizadores que contienen fósforo y azufre. Tales co-estabilizadores que contienen P y S son conocidos por el experto y habituales en el comercio. A modo de ejemplo se menciona en el presente documento por ejemplo Irganox PS 800, Irganox PS 802 y Irganox 168.

Ciertos ejemplos de estabilizadores UV son distintas resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas que se usan generalmente en cantidades de hasta el 2 % en peso, con respecto al peso de las masas moldeables termoplásticas.

Los agentes de deslizamiento y de desmoldeo que pueden añadirse por regla general en cantidades de hasta el 1 % en peso, con respecto al peso de las masas moldeables termoplásticas, son ácido esteárico, alcohol estearílico, ésteres alquílicos y amidas de ácido esteárico así como ésteres del pentaeritritol con ácidos grasos de cadena larga. Pueden usarse también sales del calcio, cinc o aluminio del ácido esteárico así como dialquilcetonas, por ejemplo diestearilcetona. De acuerdo con la invención son adecuados en particular estearato de cinc, de magnesio y de calcio así como N,N'-etilen-bis-estearamida.

Como fibras de vidrio pueden usarse en las masas moldeables de acuerdo con la invención todas las fibras de vidrio conocidas por el experto y descritas en la bibliografía (véase por ejemplo Milewski, J.V., Katz, H.S. "Handbook of Reinforcements for Plastics", pág. 233 y siguientes, Van Nostrand Reinhold Company Inc, 1987).

Procedimiento de preparación:

Las masas moldeables termoplásticas se preparan mediante mezclado en masa fundida de los componentes A), B) y, en caso de que esté presente, C) en una prensa extrusora de tornillo sin fin, comprendiendo la prensa extrusora de tornillo sin fin a lo largo de la dirección de transporte en este orden al menos una zona de dosificación, una zona de plastificación, una zona de homogeneización, al menos otra zona de dosificación y una zona de descarga.

Las prensas extrusoras de tornillo sin fin adecuadas se describen por ejemplo en Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, Hanser Verlag, Múnich, Viena, 26ª edición, 1995, páginas 191 a 246.

Las prensas extrusoras de tornillo sin fin presentan habitualmente secciones de distinta función, las denominadas "zonas". Las distintas zonas de las prensas extrusoras de tornillo sin fin no son necesariamente idénticas con los módulos individuales como módulos de alojamiento o segmentos del tornillo sin fin, por los que están ensambladas las prensas extrusoras de tornillo sin fin. Una zona está constituida por regla general por varios módulos. Las zonas

individuales pueden tener dependiendo de la función distintas extensiones espaciales, por ejemplo distintas longitudes o distintos volúmenes. Habitualmente, las prensas extrusoras de tornillo sin fin presentan una o varias de las zonas descritas a continuación. Además, las prensas extrusoras de tornillo sin fin pueden presentar sin embargo también zonas cuya función se describe a continuación de manera no explícita.

5 Por zona de dosificación ha de entenderse la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin, en la que se alimentan uno o varios componentes, por ejemplo un polímero que puede procesarse termoplásticamente, a la prensa extrusora de tornillo sin fin. Esta alimentación puede realizarse con un dispositivo de dosificación, por ejemplo una báscula que trabaja de manera continua (*loss-of-weight system*, sistema de pérdida de peso) a partir de la cual se transporta por medio de un tornillo sin fin de transporte el material que va a dosificarse en un orificio superior en la prensa extrusora de tornillo sin fin, por ejemplo con embudo sobrepuesto, de modo que el componente que va a dosificarse llegue a la prensa extrusora de tornillo sin fin mediante fuerza de cizallamiento. Sin embargo, el dispositivo de dosificación puede estar constituido también, por ejemplo, por un tornillo sin fin de transporte o una prensa extrusora, mediante los cuales se presiona el componente que va a dosificarse lateralmente a través de un orificio de dosificación en la prensa extrusora de tornillo sin fin. Básicamente, la zona de dosificación puede estar constituida por uno o varios orificios superiores o laterales con la periferia correspondiente, tales como básculas, tornillos sin fin de dosificación, prensas extrusoras de alimentación laterales o también una conducción de masa fundida. Además de la dosificación gravimétrica es habitual también la dosificación volumétrica con densidad aparente conocida. También es posible y habitual la dosificación de componentes líquidos a través de bombas, por ejemplo bombas de monobloque, bombas de ruedas dentadas o bombas de émbolo (dependiendo de la consistencia y viscosidad del líquido).

Por zona de plastificación (con frecuencia designada también como zona de fusión) ha de entenderse la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin, en la que un componente, en particular componente A), se lleva a un estado térmicamente moldeable, en la mayoría de los casos estado líquido fundido o plásticamente deformable. Por regla general se consigue esto mediante calentamiento y/o energía mecánicamente introducida. Para la introducción de energía mecánica se tienen en consideración como elementos de plastificación las piezas familiares para el experto, por ejemplo elementos de tornillo sin fin con baja altura de paso en dirección de transporte, bloques de amasado con discos de amasado estrechos o anchos, transportadores o no transportadores, elementos de tornillo sin fin con una altura de paso contra la dirección de transporte o una combinación de tales elementos. La elección de los elementos de plastificación en la zona de plastificación depende en cuanto a su tipo, número y dimensionamiento de los componentes de las masas moldeables termoplásticas, en particular de la viscosidad y la temperatura de ablandamiento así como de la capacidad de mezcla de los componentes.

35 Por zona de homogeneización ha de entenderse la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin, en la que se homogeneizan uno o varios componentes, de los que al menos uno está en el estado térmicamente moldeable. Esta homogeneización se realiza en la mayoría de los casos mediante mezclado, amasado o cizallamiento. Los elementos de mezclado, amasado y cizallamiento adecuados son por ejemplo los medios descritos ya como elementos de plastificación.

40 Además, elementos de homogeneización adecuados son combinaciones de bloques de amasado de transporte, de no transporte y de transporte hacia atrás, que pueden estar constituidos por discos de amasado estrechos o anchos o sus combinaciones. Los elementos de homogeneización igualmente adecuados son los denominados discos dentados que pueden estar dotados también de dientes de transporte o colocados de manera no transportadora, o los denominados elementos de mezcla dentados, en los que por ejemplo el paso de rosca no es continuo, sino que está constituido por una serie de dientes; también estos elementos de mezcla dentados pueden estar dotados de manera transportadora o de manera no transportadora. Otros elementos de homogeneización conocidos por el experto son los denominados SME, tornillos sin fin con pasos discontinuo, discos blíster, y diversos tipos de elementos especiales que se ofrecen comercialmente por distintos fabricantes de prensas extrusoras. La zona de plastificación y la zona de homogeneización pueden estar espacialmente separadas una de otra, sin embargo se transforman también continuamente una en la otra.

Por zona de descarga ha de entenderse la sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin, en la que se dispone la descarga de la masa moldeable que puede procesarse termoplásticamente de la prensa extrusora de tornillo sin fin y se conduce a través del orificio de salida. La zona de descarga está constituida en la mayoría de los casos por un tornillo sin fin de transporte y una parte de alojamiento cerrada, que está terminada con un orificio de salida definido. Las alturas de paso del tornillo sin fin están ajustadas en esta zona de modo que se genere la presión necesaria para superar el orificio de salida (cuerpo de la boquilla). Preferentemente se usa como orificio de salida una cabeza de boquilla que está configurada por ejemplo como cuerpo de la boquilla o filete de la boquilla, pudiendo estar configuradas las boquillas en forma circular (cuerpo de la boquilla perforado), en forma de ranura o de otro modo. El producto descargado como cordón en el caso de una placa frontal se enfría tal como es habitual, por ejemplo en agua y se granula. Especialmente con el uso de una boquilla de ranura es posible la granulación en forma de cubo. Siempre que la masa moldeable que puede procesarse termoplásticamente no deba obtenerse sólo como granulado, sino que deba usarse posteriormente de manera directa es ventajoso también el procesamiento posterior en el estado caliente o la extrusión directa de placas, láminas, tubos y perfiles.

Una prensa extrusora de tornillo sin fin puede contener además otras zonas, por ejemplo zonas de desaireación o de desgasificación para la evacuación de partes constituyentes gaseosas o zonas de separación aplastando y de drenaje para la separación y descarga de partes constituyentes líquidas, en caso de las cuales puede tratarse de agua, sin embargo también de otras sustancias. Las zonas de desgasificación, de separación aplastando y drenaje así como su realización y disposición mecánica se describen en el documento WO 1998/13412, por lo que con respecto a estas características se remite expresamente al documento mencionado.

Una sección de una prensa extrusora de tornillo sin fin puede combinar también dos o más de las zonas mencionadas. Si se dosifica, por ejemplo, en la zona de homogeneización de una prensa extrusora otra sustancia, así actúa la zona de homogeneización simultáneamente como zona de dosificación. De manera análoga pueden estar realizadas las otras zonas mencionadas en una sección de la prensa extrusora de tornillo sin fin simultáneamente.

Las zonas individuales pueden estar claramente delimitadas especialmente una de otra o pueden transformarse continuamente una en otra. Así por ejemplo en una prensa extrusora, el paso de la zona de plastificación a la zona de homogeneización no siempre puede estar claramente delimitado espacialmente. Con frecuencia tiene lugar un paso continuo entre las dos zonas.

Tal como se conoce generalmente, las distintas zonas de una prensa extrusora de tornillo sin fin pueden calentarse o enfriarse individualmente, para ajustar a lo largo de la dirección de transporte un perfil de temperatura óptimo. El experto conoce dispositivos adecuados de calentamiento y refrigeración.

Las temperaturas que van a seleccionarse en casos particulares y las dimensiones espaciales de las zonas individuales se diferencian dependiendo de las propiedades químicas y físicas de los componentes y sus proporciones de cantidad. Así se encuentran por ejemplo las temperaturas de mezclado en la zona de homogeneización por regla general entre 100 °C y 400 °C, con el uso de ABS o ASA como componente A) por regla general a de 200 °C a 280 °C. A este respecto ha de prestarse atención a que las temperaturas ajustadas desde fuera tienen únicamente una función auxiliar. Las temperaturas de equilibrio resultan del aporte energético de los árboles de tornillo sin fin y las propiedades físicas de la masa fundida procesada.

Tal como se ha descrito ya anteriormente, en los procedimientos de acuerdo con la invención del mezclado en masa fundida se usa una prensa extrusora de tornillo sin fin que comprende a lo largo de la dirección de transporte en este orden al menos una zona de dosificación, una zona de plastificación, una zona de homogeneización, otra zona de dosificación y una zona de descarga.

En una forma de realización de la invención pueden alimentarse todos los componentes de las masas moldeables termoplásticas (excepto la cantidad esencial del componente B1)) al mismo tiempo, o bien de manera espacialmente separada uno de otro o conjuntamente, a la zona de dosificación de la prensa extrusora de tornillo sin fin. También es posible que se mezclen previamente los componentes individuales de las masas moldeables termoplásticas (excepto la cantidad esencial del componente B1)) y se alimenten a la zona de dosificación y entonces se añadan los componentes restantes individualmente y/o igualmente mezclados por detrás de esta zona de dosificación observada en dirección de transporte.

Es esencial de la invención que se realice la dosificación del grafito que puede expandirse B1) en la prensa extrusora de tornillo sin fin que presenta una longitud de la instalación L, donde la longitud de la instalación L se define como el trayecto que empieza en el primer dispositivo de dosificación para la adición de los componentes A, B y/o C y que termina en la dirección de transporte en el orificio de salida de la prensa extrusora. La adición de los componentes A, B y C se realiza preferentemente en el intervalo de 0 L a 0,15 L, donde se genera una masa fundida en una primera etapa de procedimiento en ausencia de componente B1). La adición posterior en la segunda etapa de procedimiento del componente B1) y la introducción mezclando en la masa fundida que contiene los componentes A, B y C se realiza por regla general en el intervalo de 0,5 L a 0,99 L, preferentemente en el intervalo de 0,5 L a 0,95 L, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,6 L a 0,9 L, en particular en el intervalo de 0,7 L a 0,85 L.

A pesar de las designaciones "primera etapa de procedimiento" y "segunda etapa de procedimiento" que sirven para aclarar que la generación de la masa fundida que contiene los componentes A, B y C por un lado y la introducción mezclando del componente B1) por otro lado son dos procesos temporal y/o espacialmente separados, se acciona la prensa extrusora lógicamente de manera continua y preferentemente en un estado estacionario.

Básicamente puede realizarse la dosificación del grafito que puede expandirse B1) en la prensa extrusora de tornillo sin fin por consiguiente también ya en la zona de dosificación o la zona de plastificación, lo que sin embargo no conduce a la calidad deseada del producto y por consiguiente no es de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención se realiza la plastificación y la homogeneización de las masas moldeables, que esencialmente están compuestas de todos los componentes excepto B1, antes de la adición del componente B1. La introducción mezclando del componente B1 en la masa fundida de termoplástico residual se realiza preferentemente mediante elementos de transporte puros de igual o distinta altura de paso.

Ventajosamente se realiza la dosificación del grafito que puede expandirse B1) en la prensa extrusora de tornillo sin fin por tanto tras la zona de homogeneización (es decir, el tornillo sin fin de la prensa extrusora puede dotarse en la zona de plastificación de elementos de cizallamiento), de manera especialmente preferente entre la zona de homogeneización y la zona de descarga (es decir, el tornillo sin fin de la prensa extrusora puede dotarse en la zona de plastificación y/o la zona de homogeneización de elementos de cizallamiento). Los elementos de cizallamiento en el sentido de esta solicitud son aquéllos que introducen más energía de cizallamiento en la masa fundida termoplástica que los elementos puros de transporte positivo. Por ejemplo se mencionan elementos de tornillo sin fin de transporte hacia atrás, bloques de amasado de transporte hacia delante, hacia atrás, o neutro de distintas alturas de paso, correspondientes elementos de mezcla dentados y discos dentados, por nombrar en el presente documento algunos ejemplos.

En una forma de realización especialmente preferente se usan elementos de transporte de distinta altura de paso, pudiéndose alternar las alturas de paso entre empinada y plana y de nuevo empinada o sin embargo también continuamente de plana a empinada.

El grafito que puede expandirse B1) puede alimentarse en forma pura, sin embargo también en mezcla con otros componentes, por ejemplo con una parte de los componentes B2 y/o B3 o también aditivos tales como lubricantes, estabilizadores o una parte de los agentes mencionados como componente C, prefiriéndose la mezcla de B1 y C, prefiriéndose especialmente B1 en forma pura.

La característica de que “el tornillo sin fin de la prensa extrusora no comprende ningún elemento de cizallamiento” significa que el tornillo sin fin de la prensa extrusora presenta tan sólo elementos, por ejemplo elementos de transporte, que desarrollan una acción de cizallamiento a ser posible pequeña; por regla general no están presentes elementos de cizallamiento cuya función esencial sirve para la entrada de fuerzas de cizallamiento en el material a transportar. Los elementos de cizallamiento en el sentido de esta invención son aquéllos que introducen más energía de cizallamiento en la masa fundida termoplástica que los elementos puros de transporte positivo. Por ejemplo se mencionan elementos de tornillo sin fin de transporte hacia atrás, bloques de amasado de transporte hacia delante, hacia atrás, o neutro de distintas alturas de paso, correspondientes elementos de mezcla dentados y discos dentados, discos blíster entre otros.

Como prensa extrusora de tornillo sin fin pueden usarse prensas extrusoras de un solo tornillo sin fin siempre que pueda dosificarse el componente B1 de acuerdo con la invención, o prensas extrusoras de doble tornillo sin fin que pueden girar en el mismo sentido y pueden estar engranadas, como también que pueden estar engranadas en sentido contrario así como que pueden estar no engranadas. Preferentemente se usan prensas extrusoras de doble tornillo sin fin. Se prefieren especialmente prensas extrusoras de doble tornillo sin fin que giran en el mismo sentido, que engranan. Pueden usarse también prensas extrusoras que giran en el mismo sentido con más de 2 tornillos sin fin, por ejemplo con 3, 4, 6 o 12 tornillos sin fin (prensas extrusoras de múltiples árboles).

Pueden usarse prensas extrusoras con tornillos sin fin con profundidad de paso pequeña, mediana o grande (los denominados “tornillos sin fin de corte profundo”). La profundidad de paso de los tornillos sin fin que van a usarse depende del tipo de máquina. El tipo de máquina que va a usarse respectivamente depende del respectivo objetivo. Las proporciones de profundidad de paso habituales ( $D_i/D_a$ ) se encuentran en el intervalo de 0,5 a 5, preferentemente de 0,8 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2,2, en particular de 1,2 a 1,8 = cortes profundos.

El número de filetes de los tornillos sin fin de la prensa extrusora puede variar. Preferentemente se usan tornillos sin fin de dos filetes. Sin embargo pueden usarse también tornillos sin fin con otros números de filetes, por ejemplo de un solo filete o de tres filetes, o aquellos tornillos sin fin que presentan secciones con distinto número de filetes.

Los números de revoluciones del tornillo sin fin de la prensa extrusora pueden variar dentro de un amplio intervalo. Los números de revoluciones adecuados se encuentran en el intervalo de 50 a  $1200 \text{ r/min}^{-1}$ , preferentemente de 80 a  $1000 \text{ r/min}^{-1}$ , de manera especialmente preferente de 100 a  $900 \text{ r/min}^{-1}$ .

Las masas moldeables termoplásticas preparadas de acuerdo con los procedimientos de acuerdo con la invención, que contienen grafito que puede expandirse presentan en comparación con masas moldeables conocidas una combinación mejorada de propiedades ignífugas y mecánicas y un olor propio claramente más bajo.

Las masas moldeables preparadas de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de (fibras, láminas) cuerpos moldeados y espumas de cualquier tipo, preferentemente para cuerpos moldeados y espumas, de manera especialmente preferente para cuerpos moldeados, fibras, láminas, cuerpos moldeados y espumas que contienen las masas moldeables preparadas de acuerdo con la invención pueden usarse, por ejemplo, como electrodomésticos, carcasa para aparatos electrónicos, aparatos electrónicos de entretenimiento y ordenadores, componentes electrónicos, aparatos médicos, componentes de vehículos y materiales de construcción.

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de los ejemplos.

## Ejemplos

### Procedimientos de medición

- 5 Los índices de viscosidad VZ de los copolímeros de estireno-acrilonitrilo se determinaron según la norma DIN 53727 en disolución de dimetilformamida al 0,5 % en peso a 25 °C.

10 Los tamaños de partícula promedio de los copolímeros de injerto usados como cauchos se determinaron como promedio en peso de los tamaños de partícula por medio de una ultracentrífuga analítica que corresponde al procedimiento de W. Scholtan y H. Lange, *Kolloid-Z, y Z.-Polymere* 250 (1972), páginas 782 a 796.

### Ensayo de incendio:

15 En el ensayo de incendio de acuerdo con UL 94, *vertical burning standard*, patrón de combustión vertical, se midió en barras con un espesor de 1,6 mm tras un primer periodo de llameado de 10 segundos el primer tiempo de postcombustión t<sub>1</sub>. Tras un segundo periodo de llameado de 10 segundos que sigue a la extinción de las llamas tras 2 segundos se midió el segundo tiempo de postcombustión t<sub>2</sub>. La suma de los tiempos de postcombustión t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub> da como resultado el tiempo de postcombustión t<sub>N</sub>.

20 Ensayo de olor:

25 Para el ensayo de olor se usaron barras con un espesor de 1,6 mm, tal como se usan también para el ensayo de incendio. Las barras se proporcionaron a un frasco con tapa enroscada de 500 ml y se almacenaron en el estado cerrado durante 24 h a 60 °C. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se valoró el olor en una escala de muy malo (- -), malo (-), satisfactorio (o), bueno (+) a muy bueno (++) .

### Materias primas:

30 Los componentes o ensayos con prefijo "V" son no de acuerdo con la invención y sirven para la comparación.

#### Componente de polímero A):

##### Como componentes A se usaron:

- 35 A-1-I: un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) habitual en el comercio, Terluran<sup>®</sup> HI10, de BASF SE, que contiene una fase dura de copolímero de estireno-acrilonitrilo y un caucho de injerto de butadieno en forma de partículas.  
 A-1-II: un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) que contiene el 24 % en peso de acrilonitrilo y el 76 % en peso de estireno con un índice de viscosidad de 64 ml/g.  
 40 A-2: un copolímero de etileno-metacrilato lineal habitual en el comercio, Elvaloy<sup>®</sup> 1330 EAC, de la empresa DuPont de Nemours.

#### Componente de agente ignífugo B):

45 Como componente B1) se usó:

50 B-1: grafito expansivo Nord-Min<sup>®</sup> 503 de la empresa Nordmann, Rassmann, GmbH, con un tamaño de partícula promedio D<sub>50</sub> de 465 μm, una expansión libre (que comienza a aproximadamente 300 °C) de al menos 150 ml/g y una densidad aparente de 0,5 g/ml a 20 °C.

##### Como componente B2) se usaron:

- B-2-I: Disflamoll<sup>®</sup> TP, un fosfato de trifenilo de Lanxess Aktiengesellschaft.  
 B-2-II: Nord-Min<sup>®</sup> JLS, un polifosfato de amonio de la empresa Nordmann, Rassmann, GmbH.  
 55 B-2-III: Masteret 38450, una mezcla básica de fósforo rojo de la empresa Italmatch Chemicals Spa

##### Como componente B3) se usó:

60 B-3: dispersión de politetrafluoroetileno PTFE TE-3893 N, Teflon<sup>®</sup> de la empresa DuPont de Nemours con un contenido en PTFE del 60 % en peso (con respecto al peso total de la dispersión).

### Preparación de las masas moldeables termoplásticas y determinación de sus propiedades:

#### Como prensa extrusora de tornillo sin fin (SE) se usaron:

65

SE-1:

Se usó una amasadora de laboratorio de 2 árboles (prensa extrusora de tornillo sin fin, SE) con un par de tornillos sin fin sincrónicos y un diámetro de tornillo sin fin de 39 mm (empresa Berstorff, Hannover) con la siguiente estructura de alojamiento:

La longitud de alojamiento ascendía en total a 32 D, distribuida en 7 segmentos de alojamiento y 4 placas intermedias 1-D; el primer segmento presentaba un orificio abierto hacia arriba para la dosificación de la mezcla que va a prepararse, dotada de un tornillo sin fin con elementos puramente de transporte (zona de dosificación 1) seguido de 2 alojamientos cerrados, los elementos predominantemente de transporte y en el segmento 3 la zona de fusión y mezclado con elementos de transporte y bloques de amasado de transporte hacia atrás, seguido de un alojamiento combinado con tornillo sin fin de dosificación colocado lateralmente, otro alojamiento cerrado y otro alojamiento combinado con tornillo sin fin colocado lateralmente. A continuación seguía un alojamiento cerrado con roscas de tornillo sin fin de transporte normal de distinta altura de paso. A continuación seguía la cabeza de la prensa extrusora con un filete de boquilla para la descarga. Los alojamientos 4 a 7 estaban unidos entre sí por medio de una palca intermedia 1 D. (la longitud de la instalación L de la prensa extrusora ascendía a treinta y dos veces el diámetro del tornillo sin fin (32 D).

La dosificación del componente B1 se realizó por medio de un tornillo sin fin de dosificación colocado lateralmente (ZSB), que se alimentaba por una báscula de función continua. Una vez en la zona de dosificación con el 45 % de la longitud de la prensa extrusora (V1) y una vez en aproximadamente el 75 % de la longitud de la prensa extrusora (ejemplo 1)

SE-2:

La prensa extrusora tiene la misma estructura que SE-1. A diferencia de ésta se realizó la dosificación del componente B1 por medio de una báscula de función continua y de un embudo, respectivamente en aproximadamente el 45 % (V2) y el 75 % (ejemplo 2) de la longitud de la prensa extrusora.

SE-3:

La dosificación se realizó por medio de un tornillo sin fin colocado lateralmente ZSB, que se alimentaba por una báscula de dosificación de función continua, en la zona de dosificación en aproximadamente el 45 % de la longitud de la prensa extrusora. El tornillo sin fin de la prensa extrusora presentaba elementos de transporte a partir del punto de dosificación así como un bloque de amasado y un elemento de mezcla dentado. (V3)

Para el ejemplo 3 de acuerdo con la invención se dosificó por medio de un tornillo sin fin de dosificación colocado lateralmente ZSB, que se alimentaba por una báscula de dosificación de función continua, el componente B1 en el 75 % de la longitud de la prensa extrusora.

Las cantidades mencionadas en la tabla 1 de los componentes A-C se dosificaron en las zonas mencionadas respectivamente en la tabla 1 de una prensa extrusora de doble árbol accionada continuamente y que se encuentra en el estado estacionario.

La temperatura teórica de los alojamientos de la prensa extrusora ascendía en la zona de entrada a temperatura ambiente, por lo demás a de 210 a 230 °C. La cantidad a transportar ascendía a 75 kg/h a 300 r/min. La masa fundida descargada de la prensa extrusora se condujo a través de un baño de agua y se granuló. En este granulado o probetas moldeadas por inyección a partir del mismo se determinaron las propiedades mencionadas en la tabla 1.

El componente B1 se dosificó una vez en la dosificación lateral (V-1, V-3) y una vez mediante un embudo colocado (V-2) en aproximadamente el 45 % de la longitud de la prensa extrusora. En el ensayo de acuerdo con la invención se dosificó en condiciones por lo demás iguales el componente B1 en la zona de dosificación en aproximadamente el 75 % de la longitud de la prensa extrusora. Las propiedades se determinaron de acuerdo con la tabla presentada. Tanto las propiedades frente a incendios como el olor de los productos obtenidos era mejor.

Tabla 1: partes en peso de los componentes, zona de la respectiva dosificación y propiedades de las masas moldeables preparadas

Ejemplo*	V-1	1	V-2	2	V-3	3
Prensa extrusora	SE-1	SE-1	SE-2	SE-2	SE-3	SE-3
Partes en peso						
A-1-I	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6	54,6
A-1-II	17	17	17	17	17	17
A-2	10	10	10	10	10	10
B-1	8	8	8	8	8	8
B-2-I	4	4	4	4	4	4

## ES 2 533 960 T3

Ejemplo*	V-1	1	V-2	2	V-3	3
Prensa extrusora	SE-1	SE-1	SE-2	SE-2	SE-3	SE-3
Partes en peso						
B-2-II	1	1	1	1	1	1
B-2-III	5	5	5	5	5	5
B-3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<hr/>						
Zona de la dosificación						
A-1	1	1	1	1	1	1
A-2	1	1	1	1	1	1
B-1	4	6	4	6	4	6
B-2	1	1	1	1	1	1
B-3	1	1	1	1	1	1
<hr/>						
Propiedades de ensayo de incendio (tiempo de postcombustión $t_N$ )**						
Barras incendiarias de 1,6 mm						
Barra 1	-	3,1	-	2,0	30,4	2,5
Barra 2	4,3	2,2		2,5		3,0
Barra 3	22,7	3,6		2,3		2,5
Barra 4	6,8	3,9		2,2	2,9	2,1
Barra 5	13,2	2,5		2,5	29,1	2,1
<hr/>						
Ensayo de olor						
Nota	-	+	O	++	++	+
<hr/>						
* los ejemplos caracterizados con "V" son ejemplos comparativos						
** una raya ("-") significa que la muestra se ha quemado completamente						
<hr/>						



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas que contienen:

- 5 A) del 40 % al 99 % en peso al menos de un polímero termoplástico,  
B) del 1 % al 60 % en peso de un componente de agente ignífugo que contiene  
B1) un grafito que puede expandirse y
- 10 C) del 0 % al 60 % en peso de otros aditivos,  
donde los porcentajes en peso respectivamente se refieren al peso total de los componentes A) a C) y juntos dan  
como resultado el 100 % en peso,  
mediante mezclado en masa fundida de los componentes A), B) y, en caso de que esté presente, C) en una  
15 prensa extrusora de tornillo sin fin,  
donde la prensa extrusora de tornillo sin fin comprende a lo largo de la dirección de transporte en este orden al  
menos una zona de dosificación, una zona de plastificación, una zona de homogeneización, una segunda zona  
de dosificación y una zona de descarga,  
**caracterizado por que** se realiza la dosificación en la prensa extrusora de tornillo sin fin con la longitud de la  
20 instalación L, donde la longitud de la instalación L se define como el trayecto que empieza en el primer  
dispositivo de dosificación para la adición de los componentes A, B y/o C y que termina, en la dirección de  
transporte, en el orificio de salida, tras adición de los componentes A, B y C en el intervalo de 0 L a 0,15 L en una  
primera etapa de procedimiento en ausencia de componente B1) se genera una masa fundida y en una segunda  
etapa de procedimiento tras adición del componente B1) en el intervalo de 0,7 L a 0,85 L se realiza la  
introducción mezclando del componente B1) en esta masa fundida.

25 2. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la introducción mezclando del componente B1) en la masa fundida termoplástica residual se realiza mediante elementos de transporte puros de distinta altura de paso.

30 3. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la masa moldeable contiene:

- 35 A) del 50 % al 95 % en peso de componente A,  
B) del 5 % al 50 % en peso de componente B y  
C) del 0 % al 45 % en peso de componente C,  
donde los porcentajes en peso respectivamente se refieren al peso total de los componentes A) a C) y juntos dan  
como resultado el 100 % en peso.

40 4. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la masa moldeable contiene:

- 45 A) del 65 % al 90 % en peso de componente A,  
B) del 10 % al 35 % en peso de componente B y  
C) del 0 % al 25 % en peso de componente C,  
donde los porcentajes en peso respectivamente se refieren al peso total de los componentes A) a C) y juntos dan  
como resultado el 100 % en peso.

50 5. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la masa moldeable contiene como componente A) un copolímero de ABS y/o un copolímero de SAN y/o un copolímero de etileno-metacrilato.

6. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la masa moldeable contiene como componente B además de un grafito expansivo al menos uno de los siguientes componentes B2) o B3): fosfato de trifenilo, polifosfato de amonio, fósforo rojo y PTFE.

55 7. Procedimiento para la preparación de masas moldeables termoplásticas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la masa moldeable contiene como componente B además de un grafito expansivo al menos un componente B2) seleccionado de fosfato de trifenilo, polifosfato de amonio y fósforo rojo así como contiene como componente B3) PTFE.