

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 983**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08L 25/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2016 PCT/EP2016/073872**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017 WO17060347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2016 E 16778007 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3359593**

54 Título: **Composición de resina polimérica termoconductora, eléctricamente aislante, basada en compuestos estirénicos con propiedades equilibradas**

30 Prioridad:

09.10.2015 EP 15189144

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

24.06.2020

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)
Mainzer Landstrasse 50
60325 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**SCHULZ, TOBIAS;
NIESSNER, NORBERT;
MICHELS, GIBERT;
MICHAELIS DE VASCONCELLOS, JANNA;
SCHMIDT, HANS-WERNER;
WIEBERGER, FLORIAN y
KOLB, TRISTAN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 768 983 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

Composición de resina polimérica termoconductora, eléctricamente aislante, basada en compuestos estirénicos con propiedades equilibradas

5 La presente invención trata de una composición de resina polimérica termoplástica con alta conductividad térmica y alto flujo en estado fundido, adecuada para extrusión y baja conductividad eléctrica. La composición de resina polimérica termoconductora (TCP) comprende un polímero matriz basado en polímeros estirénicos (compuestos estirénicos), en particular copolímeros de estireno. Otros aspectos de la invención son un procedimiento para la
10 preparación de la composición de resina TCP, artículos conformados que comprenden la composición TCP y el uso de la composición TCP para varias aplicaciones tales como superficies de "Tacto Frío" para el interior del automóvil, un disipador de calor para electrónica de alto rendimiento o para enchufes LED o carcasas eléctricas y electrónicas.

15 Muchos dispositivos eléctricos y electrónicos incluyen un paquete emisor de luz en una estructura tal como un marco de molde, una estructura de chasis o una cubierta inferior de metal. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, las composiciones de resina polimérica termoplástica se utilizan para fabricar artículos de manufactura de varios tamaños y formas, que incluyen, sin limitación, componentes de chasis y carcasas. En muchos casos, debido a la flexibilidad de diseño y a su bajo coste, las composiciones de resina de polímero han reemplazado al metal en estas aplicaciones. Sin embargo, muchas de estas aplicaciones requieren que las partes estén cerca o en
20 contacto con fuentes de calor tales como las luces eléctricas. Por lo tanto, es deseable formar estas partes a partir de materiales que sean suficientemente termoconductores para disipar el calor generado. En un intento por mejorar las características de conductividad térmica, ha sido una práctica convencional agregar materiales termoconductores a las composiciones termoplásticas.

25 El documento WO 2014/202649 describe compuestos de polímero/nitruro de boro termoconductores que comprenden un polímero termoplástico, aglomerado de nitruro de boro, una carga de refuerzo y, opcionalmente, al menos otra carga termoconductora seleccionada entre metal en polvo, carbono en forma de grafito y cargas cerámicas y cargas minerales. Como preferiblemente se utiliza poliamida de polímero termoplástico, los polímeros termoplásticos elaborados a partir de monómeros vinilaromáticos no se mencionan explícitamente. Es muy preferida
30 una combinación de poliamida 6, escamas de nitruro de boro híbrido, aluminosilicato y fibras de vidrio.

El documento KR-A-20100061082 describe una composición polimérica termoconductora que comprende 56-64% en volumen de partículas de carga cerámica y 0,9-1% en volumen de partículas de nanotubos de carbono de pared múltiple, cada una basada en el volumen de la resina polimérica.
35 La resina polimérica que tiene una baja viscosidad es una resina de fluoruro de epoxi-, fenol- o polivinilideno.

El documento US-A- 2012/0157600 describe un artículo termoplástico moldeado que comprende un polímero termoplástico, una carga termoconductora y polvo de negro de humo. Como cargas termoconductoras se menciona una variedad de escamas y fibras compuestas de óxidos, nitruros, metales y carbono, siendo particularmente
40 preferible el grafito. Entre los polímeros termoplásticos adecuados se enumera el poliestireno sindiotáctico, pero se prefieren los poliésteres y las poliamidas. La composición se utiliza para carcasas de motores, carcasas de lámparas y carcasas eléctricas y electrónicas.

El documento KR-A-20130088251 trata sobre un material termoconductor que comprende una resina termoplástica seleccionada entre poliolefinas, poliamidas, polibutilenetereftalatos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, policarbonatos, poliésteres, polifenileno-sulfuros y elastómeros termoplásticos, y grafito y/o nitrógeno de boronización como material termoconductor. Preferiblemente, como resinas termoplásticas, se utilizan PP, PA6 o PBT combinados con grafito expandido o nitrógeno de boronización, opcionalmente combinados con bajas cantidades de
45 nanotubos de carbono de múltiples paredes.

El documento KR-A-20090001068 describe una composición de resina termoplástica termoconductora que comprende 100,0 partes en peso de una resina base y 0,1-30 partes en peso de un aditivo termoconductor. La resina base comprende una resina de copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS) injertado (A) y un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) (B). El aditivo termoconductor es un metal de bajo punto de fusión y/o una
50 fibra cerámica, en particular fibra de alúmina.

El documento US-2002/0058743 describe una composición polimérica termoconductora que comprende una matriz polimérica, preferiblemente elaborada a partir de una resina termoplástica o elastómero termoplástico, y fibras de carbono grafitizado y opcionalmente una carga termoconductora que es eléctricamente aislante (p. ej., BN, grafito natural, SiC). En una larga lista de resinas adecuadas, entre otras, se incluyen el copolímero de estireno y acrilonitrilo, la resina ABS y los copolímeros en bloque de estireno-butadieno. Una composición contiene un
60 elastómero termoplástico de estireno, fibras de carbono grafitizado, nitruro de boro e hidróxido de aluminio.

El documento US-2014/0240989 describe polímeros termconductoros que comprenden un polímero termoplástico y

un material termoaductor tal como AlN, BN, MgSiN₂, SiC y/o grafito. En una larga lista de polímeros adecuados, entre otros, se mencionan poliestirenos y ABS y mezclas de ABS, se prefieren especialmente las poliamidas.

5 Las composiciones de resina termoplástica termoconductora disponibles actualmente mencionadas anteriormente son a menudo difíciles de procesar en particular por medio de moldeo por inyección debido a la alta contracción y a menudo muestran una calidad superficial menor.

10 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de materiales termoconductores con una alta conductividad térmica y una baja conductividad eléctrica, que sean adecuados para el moldeo por inyección, que posean propiedades equilibradas con respecto a la contracción, el brillo superficial y la procesabilidad. Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar una composición de resina polimérica termoconductora que tenga las propiedades mencionadas anteriormente.

15 Sorprendentemente se encontró que el problema mencionado anteriormente se puede resolver mediante la composición de resina TCP de la invención de acuerdo con las reivindicaciones.

Un aspecto de la invención es una composición de resina de polímero termoconductora (TCP) (i) o (ii) que comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II):

20 (i) de 40 a 72% en volumen de al menos un polímero matriz (I) como componente (I); y de 28 a 60% en volumen de un material de carga termoconductor (II) como componente (II) que tiene un diámetro de partícula medio en peso (D_{50}) de 0,1 a 200 μm , que consiste en al menos un aluminosilicato como componente (II-1) combinado con al menos un componente adicional (II-2) seleccionado del grupo que consiste en: nanotubos de carbono de pared múltiple, grafito y nitruro de boro,

25 en donde la razón en volumen entre los componentes (II-1) y (II-2) es de 30:1 a 0,1:1, preferiblemente de 15:1 a 0,1:1, más preferiblemente de 10:1 a 0,1:1;

o

30 (ii) de 40 a 65% en volumen de al menos un polímero matriz (I) como componente (I); y de 35 a 60% en volumen de al menos un aluminosilicato como componente de material de carga termoconductor (II), que tiene un diámetro de partícula medio en peso (D_{50}) de 0,1 a 200 μm ;

en donde el polímero matriz (I) comprende polímeros estirénicos (I') seleccionados del grupo que consiste en: resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), resinas ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato) y copolímeros en bloque elastoméricos de la estructura (S-(B/S))_n-S,

35 donde S es un bloque vinilaromático que forma una fase dura, (B/S) es un bloque de copolímero aleatorio de monómero vinilaromático y de un dieno conjugado que forma una fase blanda, y n son números naturales de 1 a 10, en donde el copolímero en bloque elastomérico tiene una composición de monómero que comprende de 25 a 60% en peso (basado en el copolímero en bloque elastomérico) de dieno y de 75 a 40% en peso (basado en el copolímero en bloque elastomérico) de compuesto vinilaromático, la temperatura de transición vítrea T_g del bloque S es superior a 25°C y la del bloque (B/S) es inferior a 25°C, y la proporción de la fase dura en el copolímero en bloque elastomérico es de 5 a 40% en peso y la cantidad relativa de enlaces 1,2 del polidieno, basándose en la suma de enlaces 1,2- y 1,4- cis/trans, es inferior a 15%; y

en donde la suma de los componentes (I) y (II) totaliza 100% en volumen.

45 En una distribución de tamaño de partícula acumulada, la ordenada representa la distribución de tamaño acumulada de 0% a 100% y la abscisa representa el tamaño de partícula. El tamaño de partícula correspondiente a un valor de la ordenada de 50% se llama D_{50} .

50 Los tamaños de partícula del componente (II) se pueden medir utilizando análisis de malla (p. ej., Retsch AS 200 jet), análisis de imagen dinámica (p. ej., Retsch Camsizer XT), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y/o dispersión de luz láser (p. ej., Horiba LA -300).

55 En principio, la composición de resina TCP de la invención puede comprender opcionalmente al menos un aditivo y/o auxiliar común adicional como componente (III). El componente (III) es, si está presente, diferente de los componentes (I) y (II). Dichos aditivos y/o auxiliares (III) pueden estar presentes en la mezcla de polímeros de la invención en cantidades bajas, tales como de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, basándose en la composición de resina TCP de la invención completa. Los aditivos y/o auxiliares (III) adicionales adecuados son por ejemplo coadyuvantes de procesamiento de plástico, plastificantes, ceras, antioxidantes, aceite mineral, aceite de silicona, estabilizadores de frente al calor y/o UV, retardantes de llama, colorantes y pigmentos comunes, 60 en particular coadyuvantes de procesamiento de plástico tales como agentes antioxidantes y lubricantes. A menudo se añaden pigmentos.

Preferiblemente, la composición de resina TCP de la invención mencionada anteriormente no comprende aditivos y/o auxiliares (III) adicionales.

La composición de resina TCP de la invención generalmente tiene una conductividad térmica κ de más de 0,5 W/m · K, preferiblemente más de 0,7 W/m · K, más preferiblemente más de 0,9 W/m · K, lo más preferido más de 1,0 W/m · K.

5 La conductividad térmica se define como $\kappa = \alpha \cdot c_p \cdot \rho$ y se determina de la siguiente manera:

- difusividad térmica α : determinada por análisis con Flash Laser (aparato XFA 500 XenonFlash (Linseis) con un detector infrarrojo InSb)
- el calor específico c_p está determinado por DSC (TA Instruments Q1000 DSC), ASTM E1269
- la densidad ρ está determinada por el Equilibrio de Flotabilidad (Mettler Toledo AG245)

Además, la contracción generalmente es inferior a 7%, preferiblemente inferior a 3%, más preferiblemente inferior a 1% (determinada a partir de la diferencia de densidad del material sólido y la masa fundida correspondiente).

15 Todos los patrones citados para cualquier método de medición se refieren a la cuestión vigente del patrón citado válido en la fecha de prioridad.

La invención también incluye la combinación de diferentes realizaciones de la invención.

20 De acuerdo con una realización, preferiblemente la composición de resina TCP (i) comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II) en las siguientes cantidades:

Componente (I) de 55 a 72% en volumen,

Componente (II) de 28 a 45% en volumen,

en donde la suma de los componentes A) y B) totaliza 100% en volumen.

25 Según una realización adicional, más preferiblemente la composición de resina TCP (i) comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II) en las siguientes cantidades:

Componente (I) de 59 a 72% en volumen,

Componente (II) de 28 a 41% en volumen,

30 en donde la suma de los componentes A) y B) totaliza 100% en volumen.

De acuerdo con una realización preferida adicional, siempre que el componente (II-2) consista en nanotubos de carbono de pared múltiple o grafito, la composición de resina TCP (i) comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II) en las siguientes cantidades:

35 Componente (I) de 55 a 65%, preferiblemente de 59 a 65% en volumen,

Componente (II) de 35 a 45%, preferiblemente de 35 a 41% en volumen,

en donde la suma de los componentes A) y B) totaliza 100% en volumen.

40 Según otra realización, preferiblemente la composición de resina TCP (ii) comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II) en las siguientes cantidades:

Componente (I) de 45 a 60% en volumen,

Componente (II) de 40 a 55% en volumen,

en donde la suma de los componentes (I) y (II) totaliza 100% en volumen.

45 Componente (I)

Los componentes (I) o los polímeros de matriz (I) adecuados comprenden (consisten en) al menos un polímero estirénico (I') seleccionado del grupo que consiste en: resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), resinas ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato) y los copolímeros en bloque elastoméricos mencionados anteriormente de la estructura (S- (B/S))_n-S.

Adicionalmente, el polímero matriz (I) puede comprender (consistir en) opcionalmente al menos un polímero termoplástico adicional (I'') seleccionado del grupo que consiste en: policarbonatos y poliamidas.

55 Preferiblemente, el polímero matriz (I) comprende o consiste en un polímero estirénico (I') opcionalmente en una mezcla con uno de dichos polímeros termoplásticos adicionales (I''). Si el polímero matriz (I) comprende un polímero termoplástico adicional (I''), el polímero estirénico (I') es preferiblemente una resina ABS o una resina ASA.

60 Más preferiblemente, el polímero matriz (I) comprende o consiste en al menos una - preferiblemente exactamente una -: resina ABS, resina ASA, copolímeros en bloque elastoméricos de estructura (A-(B/A))_n-A, mezcla de resina ABS con policarbonato (PC), mezcla de resina ABS con poliamida (PA), mezcla de resina ASA con policarbonato (PC), o mezcla de resina ASA con poliamida (PA).

El término "mezcla" mencionada anteriormente significa una mezcla de uno o más, preferiblemente uno, de los

- polímeros estirénicos (I') y uno o más, preferiblemente uno, de los polímeros termoplásticos adicionales (I''). La mezcla se puede obtener combinando dichos polímeros (I') y (I'') utilizando cualquier método de mezcla en estado fundido. Preferiblemente, dichos polímeros (I') y (I'') se utilizan como una mezcla lista para mezclar del polímero matriz (I) que después se puede usar para la fabricación de la composición de resina TCP de la invención.
- 5 Alternativamente para la fabricación de la composición de resina TCP de la invención dichos polímeros (I') y (I'') se pueden utilizar individualmente y se pueden añadir simultáneamente o sucesivamente a un mezclador para formar una mezcla mezclada en estado fundido de polímero matriz (I).
- Según una primera realización preferida, el polímero matriz (I) es una resina ABS. Según una segunda realización preferida, el polímero matriz (I) es una resina ASA. Según una tercera realización preferida, el polímero matriz (I) es un copolímero en bloque elastomérico de estructura $(A-(B/A))_n-A$.
- 10 Según una cuarta realización preferida, el polímero matriz (I) es una mezcla de una resina ABS con policarbonato. Según una quinta realización preferida, el polímero matriz (I) es una mezcla de una resina ABS con poliamida. Según una sexta realización preferida, el polímero matriz (I) es una mezcla de una resina ASA con policarbonato.
- 15 Según una séptima realización preferida, el polímero matriz (I) es una mezcla de una resina ASA con poliamida.
- Los polímeros matriz (I) mencionados anteriormente son conocidos comúnmente por los expertos en la técnica y están disponibles comercialmente. Los ejemplos típicos de productos adecuados disponibles comercialmente son Terluran® GP22 (ABS); Terluran HI-10 (ABS); Luran® S 797 (ASA); Luran S 778T (ASA); Luran S 757 (ASA); Terblend® N NM-21 EF (ABS/PA); Terblend S NM-31 (ASA/PA); Luran S KR2864C (ASA/PC), Novodur® P2H-AT (ABS), Novodur Ultra (ABS/PC) y Styroflex® 2G66 (copolímero en bloque estirénico (SBC)), todos los cuales se pueden obtener de la compañía Styrolution (Frankfurt, Alemania).
- 20 Entre los productos mencionados anteriormente, Terluran® GP22, Terluran® HI-10 Terblend® N NM-21 EF y/o Styroflex® 2G66 se utilizan preferiblemente como polímero matriz (I). Más preferido como polímero matriz (I) es Terluran® HI-10, Terblend® N NM-21 EF y/o Styroflex® 2G66. Los productos mencionados anteriormente se pueden utilizar cada uno mezclados entre sí o, preferiblemente, solos.
- 25 Las resinas ABS adecuadas utilizadas como polímero estirénico (I') comprenden al menos uno, preferiblemente un copolímero de injerto (I'-1) de un caucho a base de dieno y al menos uno, preferiblemente un copolímero de vinilo sin caucho (I'-2). El copolímero de injerto (I'-1) se basa en un caucho de dieno, en particular un caucho de butadieno, sobre el cual se injerta una mezcla de al menos un monómero vinilaromático, en particular estireno y acrilonitrilo y, opcionalmente, otros monómeros monoetilénicamente insaturados.
- 30 El copolímero de vinilo sin caucho (I'-2) es en particular un copolímero elaborado a partir de al menos uno, preferiblemente un monómero vinilaromático tal como estireno o alfa metilestireno, y acrilonitrilo y opcionalmente un monómero monoetilénicamente insaturado adicional.
- 35 El copolímero sin caucho (I'-2) es preferiblemente un copolímero elaborado a partir de estireno y acrilonitrilo (copolímero SAN) o un copolímero elaborado a partir de alfa metilestireno y acrilonitrilo (copolímero AMSAN).
- 40 El copolímero de injerto (I'-1) generalmente está incluido en una matriz elaborada a partir de copolímero de vinilo sin caucho (I'-2).
- 45 Se prefiere una resina ABS (I') que comprende (o consiste en) un copolímero de injerto ABS (I'-1) y un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) (I'-2). Tal resina ABS (I') está disponible comercialmente, p. ej. de la compañía Styrolution como Terluran® GP22 (ABS) y Terluran HI-10 (ABS).
- 50 Los copolímeros SAN o los copolímeros AMSAN (I'-2) preferidos comprenden (consisten en) generalmente de 18 a 35% en peso, preferiblemente de 20 a 32% en peso, particularmente preferiblemente de 22 a 30% en peso de acrilonitrilo (AN) , y de 82 a 65% en peso, preferiblemente de 80 a 68% en peso, particularmente preferiblemente de 78 a 70% en peso de estireno (S) o alfa metilestireno (AMS), en donde la suma de las cantidades de estireno o alfa metilestireno y acrilonitrilo totalizan 100% en peso.
- 55 Dichos copolímeros SAN (I'-2) también son conocidos y están disponibles comercialmente como, por ejemplo, Luran® 358 N (VLM); Luran 251000, Luran 2580 de la compañía Styrolution.
- 60 Dichos copolímeros AMSAN (I'-2) están disponibles comercialmente como, por ejemplo, Luran HH-120 de la compañía Styrolution.
- De acuerdo con la invención, se prefieren las resinas ABS (I') como se describe aquí anteriormente y más adelante que comprenden (consisten en) de 5 a 80%, preferiblemente de 15 a 60%, particularmente preferiblemente de 35 a 55%, lo más preferiblemente de 40 a 50 % en peso, basándose en el total de componentes (I') en peso de un polímero de injerto (I'-1) y de 20 a 95%, preferiblemente de 40 a 85%, particularmente preferiblemente de 45 a 65%,

lo más preferiblemente de 50 a 60% en peso de un copolímero de vinilo sin caucho (I'-2).

En particular se prefiere una resina ABS (I') que comprende los componentes (I'-1) y (I'-2),
 (I'-1) de 5 a 80% en peso, basándose en (I'), de un polímero de injerto (I'-1) que tiene una distribución de
 5 tamaño de partícula monomodal o, preferiblemente, bimodal elaborado a partir de,
 a1) de 40 a 90% en peso de una base de injerto particulada elastomérica a1), obtenida por polimerización de,
 basándose en a1),
 a11) de 70 a 100% en peso de al menos un dieno conjugado, en particular butadieno,
 a12) de 0 a 30% en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado y
 10 a13) de 0 a 10% en peso de al menos un monómero de entrecruzamiento polifuncional y
 a2) de 10 a 60% en peso de un injerto a2) elaborado a partir de a2),
 a21) de 65 a 95% en peso de al menos un monómero vinilaromático, en particular estireno,
 a22) de 5 a 35% en peso de acrilonitrilo,
 a23) de 0 a 30% en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado, y
 15 a24) de 0 a 10% en peso de al menos un monómero de entrecruzamiento polifuncional y
 (I'-2) de 20 a 95% en peso de un polímero termoplástico (I'-2) que tiene un índice de viscosidad VN
 (determinado según la norma DIN 53726 a 25°C, 0,5% en peso en dimetilformamida) de 50 a 120 ml/g,
 elaborado a partir de (I'-2),
 a21) de 69 a 81% en peso de al menos un monómero vinilaromático, en particular estireno,
 20 a22) de 19 a 31% en peso de acrilonitrilo, y
 a23) de 0 a 12% en peso de al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado.

Tales resinas ABS preferidas se describen en el documento US 6.323.279.

25 Los copolímeros de injerto (I'-1) se pueden preparar mediante técnicas de polimerización conocidas, tales como
 polimerización en solución o en masa o polimerización en emulsión.
 Un procedimiento adecuado para la preparación de copolímeros de injerto (I'-1) por polimerización en emulsión se
 describe en detalle en el documento US 6.323.279. Además, se hace referencia al documento US 5.434.218 que
 30 describe un procedimiento adecuado para la preparación de copolímeros de injerto (I'-1) cuyas fases de caucho se
 preparan exclusivamente por polimerización en solución o en masa.

El copolímero de injerto (I'-1) se mezcla a continuación con el copolímero (I'-2) por los métodos habituales. Los
 aparatos de mezcla utilizados son aquellos conocidos por el experto en la técnica. Los componentes (I'-1) y (I'-2) se
 35 pueden mezclar, por ejemplo, extrusionándolos, amasándolos o enrollándolos juntos.

Las resinas ASA adecuadas utilizadas como polímero estirénico (I') comprenden al menos uno, preferiblemente un
 copolímero de injerto (I'-3) de un caucho a base de acrilato y al menos uno, preferiblemente un copolímero de vinilo
 sin caucho (I'-2) como se definió anteriormente.

40 El copolímero de injerto (I'-3) se basa en un caucho de acrilato, en particular un caucho de acrilato de butilo, sobre el
 cual se injerta una mezcla de al menos un monómero vinilaromático, en particular estireno, y acrilonitrilo y
 opcionalmente otros monómeros monoetilénicamente insaturados.
 El copolímero de injerto (I'-3) generalmente está incluido en una matriz elaborada a partir del copolímero de vinilo sin
 45 caucho (I'-2).

Una resina ASA (I'), que comprende (que consiste en) un copolímero de injerto de ASA (I'-3) y un copolímero de
 estireno-acrilonitrilo (SAN) es muy particularmente preferida y está disponible comercialmente, p. ej. de la compañía
 Styrolution como Luran® S 797; Luran S 777 K y Luran S 757.

50 Además, se prefieren las resinas ASA (I') que comprenden (que consisten en) un copolímero de injerto (I'-3) y un
 copolímero de alfa metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN) (I'-2) que están disponibles comercialmente, p. ej. de la
 compañía Styrolution como Luran S 778 T.

Preferiblemente, las resinas ASA (I') comprenden (consisten en) de 29 a 46% en peso de copolímero de injerto (I'-3)
 55 y de 54 a 71% en peso de copolímero de vinilo sin caucho (I'-2), en donde la suma de componentes (I'-3) y (I'-2)
 totaliza 100% en peso.

Se construye un copolímero de injerto ASA (I'-3) preferido a partir de
 60 (a₃) de 30 a 90% en peso, basado en (I'-3), de una base de injerto (a₃) con una temperatura de transición
 vítrea (T_g) por debajo de -10°C a partir de
 (a₃₁) un polímero de acrilato al menos parcialmente entrecruzado formado a partir de
 (a₃₁₁) de 50 a 99,9% en peso, basado en (a₃₁), de al menos un acrilato de alquilo C₁C₁₀, en particular acrilato
 de n-butilo,
 (a₃₁₂) de 0,1 a 5% en peso, basado en (a₃₁), de al menos un monómero de entrecruzamiento polifuncional y

(a₃₁₃) de 0 a 49,9% en peso, basado en (a₃₁), de otro monómero que es copolimerizable con (un₁₁₁) seleccionado del grupo formado por vinil alquil(C₁-C₈)éteres, butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o metacrilato de metilo

(a₄) de 10 a 70% en peso, basado en (I'), de un injerto (a₄) con una (T_g) por encima de 50°C, injertado en la base del injerto (a₃) y construido a partir de

(a₄₁) de 50 a 95% en peso, basado en (a₄), de al menos un monómero vinilaromático, en particular estireno,

(a₄₂) de 5 a 50% en peso, basado en (a₄), de al menos un comonómero polar copolimerizable seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met) acrilatos de C₁-C₄-alquilo, anhídrido maleico y maleimidias, y (met) acrilamida y/o vinil alquil(C₁-C₈)éteres, o una mezcla de estos, en particular acrilonitrilo.

Preferiblemente dicho copolímero de injerto (I'-3) es un copolímero de injerto ASA, elaborado a partir de un caucho de acrilato de n-butilo al menos parcialmente entrecruzado sobre el que se injertan estireno y acrilonitrilo. Los copolímeros de injerto (I'-3) se pueden preparar mediante técnicas de polimerización conocidas, tales como polimerización en solución o en masa o polimerización en emulsión. Los copolímeros de injerto (I'-3) adecuados y su preparación se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 5.760.134 y 6.579.937 a las que se hace referencia en particular.

Los policarbonatos que son adecuados para las mezclas de resinas ABS o ASA mencionadas anteriormente se describen en los documentos EP-A 2537895 en los párrafos 22 a 32 a los que se hace referencia en particular.

Como policarbonato, se pueden utilizar uno o más, preferiblemente uno o dos, más preferiblemente un policarbonato aromático.

De acuerdo con la invención, el término policarbonato incluye, por ejemplo, productos de policondensación, por ejemplo, policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos aromáticos.

Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos que son adecuados según la invención se conocen de la bibliografía o se pueden preparar mediante procedimientos conocidos de la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos, véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 y los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A2 232 877, DE-A2 703 376, DE-A2 714 544, DE-A 3 000 610 y DE-A 3 832 396; para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, p. ej. el documento DE-A 3 077 934). La preparación de policarbonatos aromáticos se lleva a cabo p. ej. por reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihaluros de ácido dicarboxílico aromático, preferiblemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, mediante el procedimiento de interfase de fases, opcionalmente utilizando terminadores de cadena, por ejemplo monofenoles, y opcionalmente utilizando agentes de ramificación que son trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. También es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en estado fundido por reacción de difenoles, por ejemplo, con carbonato de difenilo.

Los difenoles preferidos para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil) alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil) éteres, bis-(hidroxifenil) sulfóxidos, bis-(hidroxifenil) cetonas, bis-(hidroxifenil) sulfonas y α , α -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos y sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo. Los difenoles particularmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y sus derivados di- y tetra-bromados o clorados, tales como, por ejemplo, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Se prefiere particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A). Los difenoles se pueden emplear individualmente o en forma de cualquier mezcla deseada. Los difenoles se conocen de la bibliografía o se pueden obtener mediante procedimientos conocidos de la bibliografía.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares promedio en peso ponderales (MW, medidos, p. ej., por ultracentrífuga o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 80.000 g/mol, particularmente preferiblemente de 24.000 a 32.000 g/mol. Los policarbonatos aromáticos termoplásticos se pueden ramificar de una manera conocida, y en particular preferiblemente mediante la incorporación de 0,05 a 2,0% en moles, basándose en la suma de los difenoles empleados, de compuestos que son trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, aquellos que tienen tres y más grupos fenólicos. Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos.

Los policarbonatos preferidos son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta 15% en moles, basándose en la suma de los moles de difenoles, de otros difenoles mencionados como preferidos o particularmente preferidos, en particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente los dicloruros diácidos de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenil éter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico. Se prefieren particularmente las mezclas de los dicloruros diácidos de ácido isoftálico y de ácido tereftálico a una razón entre 1:20 y 20:1. Un haluro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, se utiliza conjuntamente como derivado de ácido bifuncional en la preparación de carbonatos de poliéster. Los poliéster carbonatos aromáticos también pueden contener ácidos hidroxycarboxílicos aromáticos incorporados.

Los poliéster carbonatos aromáticos pueden ser lineales o ramificados de una manera conocida (en este contexto, véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

La viscosidad relativa de la solución (η_{rel}) de los policarbonatos aromáticos y los poliéster carbonatos se encuentra en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferiblemente 1,20 a 1,32 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéster carbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25°C). Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos se pueden emplear solos o en cualquier mezcla deseada de uno o más, preferiblemente uno a tres o uno o dos de los mismos. Muy preferiblemente, solo se utiliza un tipo de policarbonato.

Lo más preferiblemente, el policarbonato aromático es un policarbonato basado en bisfenol A y fosgeno, que incluye policarbonatos que se han preparado a partir de los precursores correspondientes o bloques de construcción sintéticos de bisfenol A y fosgeno. Estos policarbonatos aromáticos preferidos pueden ser lineales o ramificados debido a la presencia de sitios de ramificación.

Las poliamidas que son adecuadas para las mezclas de resinas ABS o ASA mencionadas anteriormente se describen en el documento EP2537895A1 en los párrafos 39 a 40 a los que se hace referencia en particular.

Las poliamidas adecuadas son homopoliamidas, copoliamidas y mezclas conocidas de tales poliamidas. Pueden ser poliamidas semicristalinas y/o amorfas. Las poliamidas semicristalinas adecuadas son poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y copolímeros correspondientes de esos componentes. También se incluyen poliamidas semicristalinas cuyo componente ácido consiste total o parcialmente en ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebáico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, cuyo componente de diamina consiste total o parcialmente en m- y/o p-xililendiamina y/o hexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametildiamina y/o isoforonodiamina, y cuya composición se conoce en principio. También se pueden mencionar las poliamidas que se preparan total o parcialmente a partir de lactamas que tienen de 7 a 12 átomos de carbono en el anillo, opcionalmente con el uso concomitante de uno o más de los componentes de partida mencionados anteriormente.

Las poliamidas semicristalinas particularmente preferidas son la poliamida-6 y la poliamida-6,6 y sus mezclas.

Los productos conocidos se pueden utilizar en forma de poliamidas amorfas. Se obtienen por policondensación de diaminas, tales como etilendiamina, hexametildiamina, decametildiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, m- y/o p-xililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diaminometilciclohexano, con ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, 2,2,4- y/o ácido 2,4,4-trimetilapídico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

También son adecuados los copolímeros obtenidos por policondensación de una pluralidad de monómeros, así como los copolímeros preparados con la adición de ácidos aminocarboxílicos tales como ácido ϵ -aminocaproico, ácido ω -aminoundecanoico o ácido ω -aminoaurírico o sus lactamas.

Las poliamidas amorfas particularmente adecuadas son las poliamidas preparadas a partir de ácido isoftálico, hexametildiamina y otras diaminas tales como 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, isoforonodiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norborneno; o de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y ϵ -caprolactama; o de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano y laurilactama; o del ácido tereftálico y la mezcla isomérica de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina.

Las poliamidas tienen preferiblemente una viscosidad relativa (medida en una solución al 1% en peso en m-cresol o una solución al 1% (peso/volumen) en 96% en peso de ácido sulfúrico a 25°C) de 2,0 a 5,0, particularmente preferiblemente de 2,5 a 4,0.

En particular, las poliamidas preferidas son p. ej. las calidades de Ultramid® tales como Ultramid B24N 03 o Ultramid B27E disponibles comercialmente en BASF SE, Alemania.

El polímero matriz (I) de los mencionados anteriormente comprende o consiste preferiblemente en:

28 a 52% en peso, más preferido de 35 a 45% en peso, lo más preferido de 36 a 41% en peso de poliamida

(componente I''), y
 48 a 72% en peso, más preferido de 55 a 65% en peso, lo más preferido de 59 a 64% en peso de resina ABS
 (componente I'),
 en donde la suma de los componentes (I') y (I'') totaliza el 100% en peso.

5 Las resinas ABS con poliamida están disponibles comercialmente como calidades Terblend® N de la compañía Styrolution (Frankfurt, Alemania).

10 El polímero matriz (I) de las mezclas de resinas ABS mencionadas anteriormente con poliamida comprende o consiste preferiblemente en:

34 a 74% en peso, más preferido de 55 a 72% en peso, lo más preferido de 58 a 70% en peso de poliamida
 (componente I''), y

26 a 66% en peso, más preferido de 28 a 45% en peso, lo más preferido de 30 a 42% en peso de resina ABS
 (componente I'),

15 en donde la suma de los componentes (I') y (I'') totaliza el 100% en peso.

Las resinas ABS con policarbonato están disponibles comercialmente como calidades Novodur® Ultra de la compañía Styrolution (Frankfurt, Alemania).

20 El polímero matriz (I) de las mezclas de resinas ASA mencionadas anteriormente con poliamida comprende o consiste preferiblemente en:

28 a 52% en peso, más preferido de 35 a 45% en peso, lo más preferido de 36 a 41% en peso de poliamida
 (componente I''), y

48 a 72% en peso, más preferido de 55 a 65% en peso, lo más preferido de 59 a 64% en peso de resina ASA
 (componente I'),

25 en donde la suma de los componentes (I') y (I'') totaliza el 100% en peso.

Las resinas ASA con poliamida están disponibles comercialmente como calidades Terblend S, p. ej. Terblend S NM-31 de la compañía Styrolution (Frankfurt, Alemania).

30 El polímero matriz (I) de las mezclas de resinas ASA mencionadas anteriormente con poliamida comprende o consiste preferiblemente en:

34 a 74% en peso, más preferido de 55 a 72% en peso, lo más preferido de 58 a 70% en peso de poliamida
 (componente I''), y

35 26 a 66% en peso, más preferido de 28 a 45% en peso, lo más preferido de 30 a 42% en peso de resina ASA
 (componente I'),

en donde la suma de los componentes (I') y (I'') totaliza el 100% en peso.

40 Las resinas ASA con policarbonato están disponibles comercialmente como calidades Luran SC, p. ej. Luran S KR2864C de la compañía Styrolution (Frankfurt, Alemania).

Los copolímeros en bloque elastoméricos adecuados utilizados como polímero estirénico (I') para la composición de resina TCP de la invención son:

45 copolímeros en bloque de la estructura (S-(B/S))_n-S, donde S es un bloque vinilaromático - en particular estireno - que forma una fase dura, (B/S) es un bloque de copolímero aleatorio de monómero vinilaromático, en particular estireno - y de 1,3-dieno - en particular 1,3-butadieno - que forma una fase blanda, y n son números naturales de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 4,

en donde el copolímero en bloque elastomérico tiene una composición de monómero que comprende 25 a 60% en peso de dieno, en particular 1,3-butadieno, y de 75 a 40% en peso de compuesto vinilaromático, en particular estireno,

50 la temperatura de transición vítrea T_g del bloque S es superior a 25°C y la del bloque (B/S) es inferior a 25°C, y la proporción de la fase dura en el copolímero en bloque elastomérico es de 5 a 40% en peso y la cantidad relativa de enlaces 1,2 del polidieno, basándose en la suma de enlaces 1,2 y 1,4-cis/trans, es inferior a 15%, preferiblemente inferior a 12%.

55 Dichos copolímeros en bloque (I') se preparan por polimerización aniónica en un disolvente no polar, efectuándose la iniciación por medio de compuestos organometálicos. Se prefieren los compuestos de metales alcalinos, en particular de litio. Los ejemplos de iniciadores son metil-litio, etil litio, propil litio, n-butil litio, sec-butil litio y terc-butil litio. El compuesto organometálico se añade como una solución en un hidrocarburo químicamente inerte.

60 La dosis depende del peso molecular previsto del polímero, pero, por regla general, es de 0,002 a 5% en moles, en función de los monómeros. Los disolventes utilizados preferiblemente son hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano y metilciclohexano.

Los bloques al azar de los copolímeros en bloque (I'), cuyos bloques contienen simultáneamente vinilaromático y dieno, se preparan con la adición de una sal de potasio soluble, en particular de un alcoholato de potasio. Los alcoholatos de potasio preferidos son los alcoholatos terciarios de al menos 7 átomos de carbono y los alcoholes correspondientes típicos son, por ejemplo, 3-etil-3-pentanol y 2,3-dimetil-3-pentanol en particular Tetrahidrolinalool (3,7-dimetil-3-octanol). En el caso de la polimerización iniciada por alquil-litio en un disolvente no polar como ciclohexano, la razón molar de litio con respecto a potasio es de aproximadamente 10:1 a 40:1. La preparación de copolímeros en bloque elastoméricos (I') se describe con detalle en el documento US 6.197.889.

Un copolímero en bloque preferido (I') es una de las fórmulas generales S-(B/S)-S, y un copolímero en bloque particularmente preferido es aquel cuya fase blanda se divide en bloques (B/S)₁-(B/S)₂; (B/S)₁-(B/S)₂-(B/S)₁; (B/S)₁-(B/S)₂-(B/S)₃; donde los bloques tienen diferentes composiciones o su razón de vinilaromático/dieno en los bloques individuales (B/S) cambia de tal manera que existe un gradiente de composición (B/S)_{p1} << (B/S)_{p2} << (B/S)_{p3} ... en cada segmento (bloque parcial), la temperatura de transición vítrea T_g de cada bloque parcial es inferior a 25°C. Tales copolímeros en bloque que tienen dentro de un bloque (B/S), por ejemplo, p segmentos repetidos (bloques parciales) con composición de monómero cambiante se pueden formar mediante la adición de p porciones de los monómeros, donde p es un número entero de 2 a 10.

También se prefiere un copolímero en bloque que tenga una pluralidad en bloque (B/S) y/o S, teniendo cada uno un peso molecular diferente por molécula.

Los compuestos vinilaromáticos preferidos son estireno y además alfa-metilestireno y viniltolueno y mezclas de estos compuestos. Los dienos adecuados son dienos conjugados preferiblemente 1,3-butadieno e isopreno, y además piperileno, 1-fenilbutadieno y mezclas de estos compuestos. Una combinación de monómeros particularmente preferida comprende 1,3-butadieno (= butadieno) y estireno.

El bloque (B/S) está compuesto, por ejemplo, de 75 a 40% en peso de estireno y de 25 a 60% en peso de butadieno. De manera particularmente preferible, el bloque (B/S) tiene un contenido de butadieno de 35 a 70% y un contenido de estireno de 65 a 30%.

En el caso de la combinación de monómero estireno/butadieno, la cantidad en peso del dieno en el copolímero en bloque total es de 15 a 65% en peso y, en consecuencia, la del componente vinilaromático es de 85 a 35% en peso. Se prefieren particularmente los copolímeros en bloque de butadieno/estireno que tienen una composición de monómero que comprende 25 a 60% en peso de dieno y 75 a 40% en peso de compuesto vinilaromático.

La cantidad en peso de la fase blanda compuesta de secuencias de dieno y vinilaromáticas - preferiblemente secuencias de 1,3-butadieno y estireno - en el sólido es de 60 a 95%, preferiblemente de 70 a 90%, particularmente preferiblemente de 80 a 90% en peso. Los bloques S formados a partir de los monómeros vinilaromáticos - en particular estireno, forman la fase dura, en consecuencia, la cantidad en peso representa de 5 a 40, preferiblemente de 10 a 30, particularmente preferiblemente de 10 a 20% en peso.

La cantidad en peso de las dos fases se puede medir mediante DSC cuantitativa (método cíclico que produce un valor de partida estable y plano) y relajación de RMN de protón en estado sólido (método cuantitativo para determinar las diferentes fases según su temperatura de reblandecimiento). La razón de fase futura de un polímero también se puede calcular a partir de las cantidades de monómeros utilizados si se permite la polimerización completa en cada caso y los diferentes bloques se pueden asignar a las fases.

El peso molecular del bloque S es en general de 1.000 a 200.000, preferiblemente de 3.000 a 80.000, g/mol. Dentro de una molécula, los bloques S pueden tener diferentes pesos moleculares.

El peso molecular del bloque (B/S) es usualmente de 2.000 a 250.000, preferiblemente de 5.000 a 150.000, g/mol. Como en el caso de un bloque S, un bloque (B/S) también puede tener diferentes pesos moleculares dentro de una molécula.

Los copolímeros en bloque (I') preferidos muy particulares según la presente invención son copolímeros en bloque de estireno-butadieno lineales de la estructura general S-(B/S)-S que tienen, situados entre los dos bloques de estireno S, uno o más, preferiblemente 1, 2 o 3, más preferiblemente un bloque (B/S) al azar que tiene distribución aleatoria de estireno/butadieno. Los copolímeros en bloque de estireno-butadieno lineales mencionados anteriormente están disponibles comercialmente como Styroflex®2G 66 de Styrolution, Alemania.

Componente (II)

El material de carga termoconductor (II) utilizado en la presente invención es un material eléctricamente aislante.

Preferiblemente, el material de relleno termoconductor (II) utilizado en la composición de resina TCP de la invención

(ii) consiste en un aluminosilicato o, según la composición de resina TCP de la invención (i) consiste en un aluminosilicato como componente (II-1) combinado con un componente (II-2) adicional seleccionado del grupo que consiste en: nanotubos de carbono de pared múltiple, grafito y nitruro de boro, en particular nanotubos de carbono de pared múltiple y grafito.

5 Se prefieren las composiciones de resina TCP (i) de la invención.
Se encontró que los materiales de carga (II-2) combinados con el aluminosilicato (II-1) actúan como sinergistas que conducen a un incremento de la conductividad térmica de la composición de resina TCP de la invención (i) si la razón en volumen de los materiales de carga (II-1) y (II-2) es de 30:1 a 0,1:1, preferiblemente de 15:1 a 0,1:1, más
10 preferiblemente de 10:1 a 0,1:1; lo más preferido de 5:1 a 0,1:1.

El material de carga (II) puede comprender partículas de formas diferentes, tales como esferas, escamas, varillas, etc.

15 Preferiblemente, el tamaño medio de partícula (diámetro medio en peso D_{50}) del material de carga (II) es inferior a 200 micras, y más preferiblemente, inferior a 100 micras; medido mediante análisis de malla (p. ej., Retsch AS 200 jet), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), análisis de imágenes dinámico (p. ej., Retsch Camsizer XT) o dispersión de luz láser (p. ej., Horiba LA-300).

20 Preferiblemente, el tamaño medio de partícula (D_{50}) del material de carga (II) es de 0,1 a 100 μm , más preferiblemente de 0,2 a 80 μm , lo más preferiblemente de 1 a 50 μm .
También se pueden utilizar partículas o gránulos que tienen distribución de tamaño multimodal en su tamaño de partícula.

25 Los aluminosilicatos adecuados como material de relleno (II) para la composición de resina TCP (ii) o material de carga (II-1) para la composición de resina TCP (i) se basan en aluminosilicatos naturales que tienen preferiblemente un tamaño de partícula promedio de 3 a 100 μm , en particular de 2 a 25 μm (D_{50} : diámetro medio de masa (MMD), determinado por un granulómetro láser Cilas).

30 Dichos aluminosilicatos se pueden utilizar sin tratamiento adicional o se puede tratar la superficie con un agente de acoplamiento, con el fin de mejorar la unión interfacial entre la superficie de aluminosilicato y el polímero matriz (I). Los ejemplos del agente de acoplamiento incluyen tal serie de silano, serie de titanato y serie de zirconato, preferiblemente de la serie de silano, en particular se prefiere metacrilsilano.

35 El agente de acoplamiento se añade preferiblemente al aluminosilicato antes de mezclar el material de carga (II) con el polímero matriz (I).

Los aluminosilicatos adecuados como material de relleno (II) o (II-1) para la composición de resina TCP de la invención (ii) o (i) están disponibles comercialmente como Silatherm®, en particular Silatherm 1360-010, Silatherm 1360-400 y Silatherm 1360-400MST, de Quarzwerke Frechen.

40 La densidad de los aluminosilicatos mencionados anteriormente suele ser de entre 3 y 4 g/cm^3 .

45 Cuando se utiliza grafito como componente (II-2), el grafito se puede producir sintéticamente o se puede producir naturalmente siempre que tenga forma de escamas. Se prefiere el grafito producido naturalmente.

Hay tres tipos de grafito producido naturalmente que están disponibles comercialmente. Son grafito en escamas, grafito amorfo y grafito de veta de cristal como grafito producido naturalmente.

50 El grafito en escamas, como indica su nombre, tiene una morfología escamosa. El grafito amorfo no es verdaderamente amorfo como su nombre indica, sino que es cristalino. El grafito de veta de cristal generalmente tiene una apariencia de veta en su superficie exterior de la que deriva su nombre.

55 El grafito sintético se puede producir a partir de coque y/o brea que derivan del petróleo o el carbón. El grafito sintético es de mayor pureza que el grafito natural, pero no tan cristalino.

El grafito en escamas y el grafito en veta de cristal que se producen naturalmente se prefieren en términos de conductividad térmica y estabilidad dimensional, y es más preferido el grafito en escamas.

60 Los materiales de relleno (II-2) especialmente preferidos son escamas de grafito, en particular escamas de grafito producidas naturalmente, que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 μm y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 μm .

La pureza del grafito varía de 80 a 99,9% de carbono; se prefieren purezas elevadas de más de 99,5% de carbono.

Las escamas de grafito natural adecuados están disponibles comercialmente en Alfa Aesar GmbH & Co KG, Alemania y Kropfmühl GmbH, Alemania.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) utilizados como material de relleno (II-2) tienen preferiblemente una razón de aspecto (longitud con respecto a espesor) de más de 100, más preferiblemente la razón es más de 120, lo más preferiblemente aproximadamente 150. El espesor promedio (diámetro, determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM)) de los MWNT está en el intervalo de 5 a 40 nm, preferiblemente de 5 a 15 nm, y la longitud promedio (determinada por TEM) está en el intervalo de 1 a 25 μm , preferiblemente de 1 a 9,5 μm , más preferiblemente de 1 a 5 μm .

La pureza de los MWCNT varía de 80 a 95% de carbono, se prefieren purezas de 90% de carbono o más.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple se pueden producir en cantidades de varias toneladas a través de un procedimiento químico de depósito de vapor utilizando un sistema catalizador especial. Un método de producción para MWNT se describe en la Patente EP 1 893 528 y la síntesis de un sistema catalizador adecuado se proporciona en la Patente de Estados Unidos 7.923.615.

Los materiales de carga MWNT adecuados (II-2) están disponibles comercialmente en Nanocyl S.A., Bélgica; Nanocyl® NC7000 es particularmente preferible.

Los nitruros de boro (BN) adecuados utilizados como material de carga (II-2) según la invención incluyen nitruro de boro cúbico, nitruro de boro hexagonal, nitruro de boro amorfo, nitruro de boro romboédrico u otro alótropo, así como combinaciones que comprenden al menos uno de los precedentes. Se puede utilizar en forma de polvo, aglomerados, fibras o similares, o una combinación que comprende al menos uno de los anteriores. Se prefiere el nitruro de boro hexagonal, en particular en forma de plaquetas.

El nitruro de boro adecuado tiene generalmente un tamaño medio de partícula de 1 a 500 micrómetros. Dentro de este intervalo, se pueden utilizar ventajosamente partículas de nitruro de boro que tengan tamaños mayores o iguales a 3, específicamente mayores o iguales a 5 micrómetros. El tamaño medio de partícula (D_{50}) de la partícula de BN está preferiblemente en el intervalo de 3 a 200 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 100 micrómetros, lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 50 micrómetros. El tamaño de partícula indicado aquí significa la partícula BN individual o su aglomerado en cualquiera de sus dimensiones.

Las partículas de nitruro de boro pueden existir en forma de aglomerados o como partículas individuales o como combinaciones de partículas individuales y aglomerados.

Preferiblemente, el BN tiene una pureza de BN mayor o igual a 95% en peso, específicamente, mayor o igual a 99,8% en peso.

En particular, según la invención, se prefiere un material de carga termoconductor (II) que consiste en un aluminosilicato (II-1) combinado con grafito, nanotubos de carbono de pared múltiple o nitruro de boro, preferiblemente grafito o nanotubos de carbono de pared múltiple, como material de carga (II-2).

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el material de carga termoconductor (II) consiste en un aluminosilicato (II-1) combinado con grafito o nanotubos de carbono de pared múltiple como material de carga (II-2), en donde la razón en volumen entre los componentes (II-1) y (II-2) es 30:1 a 1:1, preferiblemente de 15:1 a 1:1, más preferido de 10:1 a 1:1, lo más preferido 10:1 a 2:1.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la invención, el material de relleno termoconductor (II) consiste en un aluminosilicato (II-1) combinado con nitruro de boro como material de carga (II-2), en donde la razón en volumen entre los componentes (II-1) y (II-2) es de 10:1 a 0,1:1, preferiblemente de 1:1 a 0,1:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 0,1:1.

Componente (III)

Preferiblemente, el componente (III) tiene una apariencia similar a la cera/talco en condiciones normales (20°C, 1013 mbar, sin adición de disolventes) y/o un peso molecular de no más de 5 kDa, en particular no más de 1 kDa. El componente (III) puede ser cualquier aditivo para plásticos conocido en la técnica. Estos son ejemplos de auxiliares de procesamiento (p. ej., emulsionantes, iniciadores de polimerización, sustancias tamponadoras, agentes dispersantes convencionales, tales como ceras de bajo peso molecular, p. ej., ceras de polietileno o estearatos, tales como estearato de magnesio o estearato de calcio), un plastificante, un agente abrillantador, un antioxidante, un desactivador de metales, un agente antiestático, un agente de flujo, un agente antiadherente, iones metálicos, ácidos grasos, pigmentos, colorantes, aditivos retardantes de la llama y estabilizadores, como estabilizadores de luz (p. ej., un absorbente de rayos UV), un estabilizador del procedimiento, o un captador de radicales, y un

estabilizador primario fenólico.

Los antioxidantes adecuados son antioxidantes fenólicos mono- o poli-nucleares estéricamente impedidos, que pueden estar sustituidos de varias maneras y también unidos por puentes a través de sustituyentes. Estos incluyen no solo compuestos monoméricos sino también oligoméricos, que pueden formarse a partir de más de una unidad de fenol fundamental. Las hidroquinonas y los compuestos sustituidos que son análogos de hidroquinona también son adecuados, al igual que los antioxidantes basados en tocoferoles y sus derivados. También se pueden utilizar mezclas de diferentes antioxidantes. En principio, es posible utilizar cualquier compuesto que esté disponible comercialmente o sea adecuado para copolímeros de estireno, tales como Topanol® o Irganox®.

Junto con los antioxidantes fenólicos mencionados como ejemplos anteriores, es posible utilizar co-estabilizadores, en particular co-estabilizadores que contienen fósforo o azufre. Tales co-estabilizadores que contienen fósforo o azufre son conocidos por el experto en la técnica y están disponibles comercialmente.

Los ejemplos de antiestáticos adecuados son derivados de amina, tales como N,N-bis(hidroalquil)-alquilaminas o -alquilenaminas, ésteres de polietilenglicol, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, y mono- y di-estearatos de glicerol, y mezclas de estos.

Los pigmentos están compuestos de partículas sólidas de menos de 100 µm, preferiblemente de menos de 50 µm, más preferiblemente de menos de 1 µm de diámetro. Los ejemplos de pigmentos son dióxido de titanio, cromato de zinc, ftalocianinas, litopona, azul ultramarino, óxidos de hierro y negro de humo y todas las clases de pigmentos orgánicos.

Los ejemplos de retardantes de la llama son los compuestos que contienen halógeno, azufre o fósforo y/o mezclas de los mismos conocidas por el experto en la técnica, hidróxido de magnesio y otros compuestos o mezclas habituales de estos. El fósforo rojo también es adecuado.

Los tintes son todos los tintes que se pueden utilizar para la coloración transparente, semitransparente o no transparente de polímeros, en particular aquellos que son adecuados para la coloración de copolímeros basados en estireno. Los tintes de este tipo son conocidos por el experto en la técnica.

Los ejemplos de estabilizadores adecuados para contrarrestar la acción de la luz (estabilizador UV) son varios resorcinoles sustituidos, salicilatos, benzotriazoles, benzofenonas y HALS (estabilizadores de luz de amina con impedimiento estérico), disponibles comercialmente, por ejemplo, como Tinuvin®.

Se puede añadir un componente (III) como se utiliza en la presente memoria a la composición de copolímero de estireno a propósito o puede ser resultado del procedimiento de producción de los componentes en bruto del polímero y/o el procedimiento de mezcla (p. ej., como residuos de disolventes, monómeros, activadores, etapas de precipitación y/o purificación, productos de degradación de monómeros, activadores y/u otros productos pirolíticos). El aditivo se puede añadir al mezclar los componentes brutos del polímero y/o puede estar comprendido en uno o más de los componentes brutos de polímero.

Según una realización preferida, la composición de resina TCP (ii) comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II) en las siguientes cantidades:

de 45 a 60%, preferiblemente de 45 a 55% en volumen de al menos uno de los copolímeros en bloque elastoméricos (I') mencionados anteriormente, en particular un copolímero en bloque de estireno-butadieno lineal (I') de estructura general S-(B/S)-S que tiene, situado entre los dos bloques S de estireno, un bloque aleatorio (B/S) que tiene una distribución aleatoria de estireno/butadieno, como polímero matriz (I); y de 40 a 55%, preferiblemente de 50 a 55% en volumen de un aluminosilicato (II) como material de carga termoconductor (II);

en donde la suma de los componentes (I) y (II) totaliza 100% en volumen.

De acuerdo con una realización preferida adicional, la composición de resina TCP (i) comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II) en las siguientes cantidades:

De 55 a 72%, preferiblemente de 55 a 65% en volumen de al menos uno de los copolímeros en bloque elastoméricos (I') mencionados anteriormente, en particular un copolímero en bloque de estireno-butadieno lineal (I') de estructura general S-(B/S)-S que tiene, situado entre los dos bloques S de estireno, un bloque aleatorio (B/S) que tiene una distribución aleatoria de estireno/butadieno, como polímero de matriz (I); y de 28 a 45%, preferiblemente de 35 a 45% en volumen de un material de carga termoconductor (II) que consiste en al menos un aluminosilicato (II-1) combinado con nanotubos de carbono de pared múltiple o grafito (II-2), en donde la razón en volumen entre los componentes (II-1) y (II-2) es de 30:1 a 1:1, preferiblemente de 15:1 a 1:1, más preferido de 10:1 a 1:1, lo más preferido de 10:1 a 2:1 ;

en donde la suma de los componentes (I) y (II) totaliza 100% en volumen.

De acuerdo con una realización preferida adicional, la composición de resina TCP (i) comprende (o consiste en) los componentes (I) y (II) en las siguientes cantidades:

de 55 a 72%, preferiblemente de 59 a 72% en volumen de una mezcla de una de las resinas ABS (I') mencionadas anteriormente con poliamida (I'') como polímero matriz (I); y

de 28 a 45%, preferiblemente de 28 a 41% en volumen de material de carga termoconductor (II) que consiste en al menos un aluminosilicato (II-1) combinado con nitruro de boro (II-2), en donde la razón en volumen entre los componentes (II- 1) y (II-2) es de 10:1 a 0,1:1, preferiblemente de 1:1 a 0,1:1, más preferiblemente de 0,5: 1 a 0,1:1;

en donde la suma de los componentes (I) y (II) totaliza 100% en volumen.

Preparación de la composición de resina TCP

Un tema adicional de la invención es un procedimiento para la preparación de la composición de resina TCP de la invención mediante (x) mezcla en estado fundido del polímero matriz (I) y, si están presentes, componentes opcionales (III), e (y) adición y dispersión homogénea del material de carga (II) a la masa fundida.

La preparación de la composición de resina TCP sigue los pasos del procedimiento convencional que son bien conocidos en la técnica.

Las composiciones de resina TCP están en forma de una mezcla de mezclada en estado fundido, en la que todos los componentes poliméricos están bien dispersos entre sí y todos los ingredientes no poliméricos están dispersos homogéneamente y unidos por la matriz polimérica, de modo que la mezcla forma un todo unificado. La mezcla se puede obtener combinando los materiales componentes utilizando cualquier método de mezcla de masa fundida. Los materiales componentes se pueden mezclar hasta homogeneidad utilizando un mezclador de masa fundida tal como una extrusora de tornillo simple o doble, licuadora, amasadora, mezclador Banbury, etc. para proporcionar una composición de resina. Parte de los materiales se pueden mezclar en un mezclador de masa fundida, y el resto de los materiales se puede añadir a continuación y mezclar aún más en estado fundido hasta que sea homogéneo. La secuencia de mezcla en la fabricación de la composición de resina TCP de esta invención puede ser tal que el polímero matriz A) se pueda fundir de una vez y el material de carga B) y los componentes opcionales C) puedan alimentarse desde un alimentador lateral, y similares, como entenderán los expertos en la técnica. Preferiblemente, los componentes se mezclan por extrusión o se combinan en un mezclador de alta intensidad tal como una extrusora de doble tornillo.

La composición de resina TCP obtenida se puede conformar en artículos moldeados por una variedad de medios tales como moldeo por inyección, extrusión, conformación por compresión, conformación por vacío, etc., bien establecidos en la técnica. Debido al alto flujo en estado fundido, la composición de resina TCP se puede utilizar ventajosamente en un proceso de extrusión de láminas.

Un tema adicional de la invención es un artículo moldeado elaborado a partir de la composición de resina TCP.

Los artículos moldeados que comprenden (o que consisten en) la composición de resina TCP se pueden utilizar como superficies de "Tacto Frío" para interiores de automóviles, carcasas de motores, carcasas de lámparas y carcasas eléctricas y electrónicas (p. ej., carcasas para portátiles o teléfonos inteligentes) o, especialmente debido a su alta resistencia eléctrica, como disipadores de calor para dispositivos electrónicos de alto rendimiento o enchufes LED.

Un tema adicional de la invención es el uso de dichos artículos moldeados para las aplicaciones mencionadas anteriormente.

En comparación con el material de acuerdo con la técnica anterior, la composición de resina TCP de la invención muestra menos contracción y una superficie de alto brillo. Además, la composición de resina TCP de la invención muestra mejoras significativas en términos de procesabilidad.

La presente invención se describe adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

Ejemplos

Materiales:

Componente (I):

Mezcla ABS/PA: Terblend N® NM-21EF (mezcla ABS/PA estabilizada frente a los rayos UV con alta resistencia al impacto, excelente fluidez y mejor resistencia al calor, Styrolution, Frankfurt, Alemania).

Copolímero en bloque elastomérico: Styroflex®2G 66 de Styrolution (Frankfurt, Alemania), un copolímero tribloque

de estireno-butadieno lineal (SBC) de estructura S-(S/B)-S, la cantidad de monómeros en el copolímero en bloque total es de 35% en peso de butadieno y 65% en peso de estireno; la razón en peso de los bloques es 16/68/16; IMF: 14 (200°C/5 kg) g/10 min.

- 5 ABS: Terluran® HI-10 (alto impacto, flujo medio, moldeo por inyección y extrusión calidad ABS de Styrolution, Frankfurt).

Componente (II):

- 10 Aluminosilicato: Calidad Silatherm®: 1360-400 MST (fuente: Quarzwerke Frechen), un aluminosilicato natural tratado con metacrililano, $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ ($D_{10} = 1 \mu\text{m}$, $D_{90} = 16 \mu\text{m}$), densidad: $3,65 \text{ g/cm}^3$
Nitruro de boro (BN): plaquetas mixtas, aglomerados, $D_{50} = 16 \mu\text{m}$, densidad: $2,2 \text{ g/cm}^3$ (Nitruro de boro CFX1022 de Momentive Performance Materials Inc., [EE.UU.](#))

- 15 Grafito: escamas de grafito natural, malla de hasta 325, densidad: $2,26 \text{ g/cm}^3$, 99,8% de pureza (fuente: Alfa Aesar GmbH & Co KG, Alemania).

- 20 MWNT: Nanotubos de pared múltiple (Carbono), diámetro promedio 9,5 nm, longitud promedio 1,5 μm , densidad: $2,2 \text{ g/cm}^3$, pureza: 90% de carbono (fuente: Nanocyl SA, NC 7000 - MWCNT). Las composiciones de resina TCP se prepararon mezclando y componiendo el polímero matriz A y el material de carga B con Haake Rheomix 600p (tiempo: 30 min a 30 rpm, temperatura 220°C para SBC, 240°C para ABS, 250°C para la mezcla ABS/PA).

Las muestras de las composiciones de resina TCP obtenidas se prepararon por prensado en caliente con una máquina de moldeo por compresión Carver 25-12-2HC

- 25 Procedimiento para la preparación de la muestra para medir la conductividad térmica con la prensa calentada Carver 25-12-2HC

- 30 Los grumos de compuesto recibidos de la amasadora Haake Rheomix 600p se colocan en el medio de un sándwich que consiste en una placa de metal, una lámina de liberación (p. ej., PTFE mejorado de tela de vidrio), un espaciador de metal (espesor de 1 mm) para ajustar el espesor de la muestra resultante, de nuevo una lámina de liberación y una placa de metal. Este sándwich se precalienta en la prensa calentada Carver 25-12-2HC (220-250°C dependiendo del polímero utilizado) sin presión aplicada durante 2 min a 4 min (dependiendo del tiempo necesario para ablandar el compuesto respectivo). Después de que el material se haya ablandado, se aplica una presión de 6 toneladas métricas al sándwich durante 1 minuto. A continuación, se retira el sándwich y se coloca en una prensa enfriada con agua para volver a enfriar con una fuerza aplicada de 8 kN. Finalmente, se recibe una muestra de 1 mm de espesor para investigar la conductividad térmica.

Métodos de medida:

- 40 Conductividad térmica $\kappa = \alpha \cdot c_p \cdot \rho$:

- difusividad térmica α : determinada por análisis Flash Laser (aparato XFA 500 XenonFlash (Linseis) con un detector infrarrojo InSb) medición a través del plano, Temp. 25°C bajo aire
- el calor específico c_p se determinó por DSC (TA Instruments Q1000 DSC), 20 K/min, 50 ml/min N2, muestra de 10 a 30 mg, ASTM E1269
programa de temperatura:
 1. pendiente establecida de 200 a 215°C
 2. isoterma durante 10 minutos
 3. pendiente establecida a menos de 40°C
 4. isoterma durante 10 minutos
 5. pendiente establecida de 200 a 215°C
- la densidad ρ está determinada por el Equilibrio de Flotabilidad (Mettler Toledo AG245)

- 55 La Tabla 1 muestra las composiciones de resina TCP (ii) de la invención con un aluminosilicato como material de carga (II) en Styroflex 2G66 como polímero matriz (I).

La cantidad de material de carga (II) se basa en la suma de los componentes (I) y (II) que totaliza el 100% en volumen.

60

Tabla 1:

Exp. Núm.	Material de carga (II)	difusividad térmica	Densidad	capacidad calorífica	Conductividad térmica
	% Vol	cm ² /s	g/cm ³	J/g*K	W/m*K
No forma parte de la invención	30,3	0,00196	1,733	1,111	0,378
1	40,3	0,00296	1,985	1,011	0,596
2	53,6	0,00556	2,29	0,928	1,182

5 Los datos presentados en la Tabla 1 muestran que las composiciones de resina TCP de la invención (ii) muestran una conductividad térmica significativamente mejorada en comparación con las composiciones de resina TCP que no forman parte de la invención.

10 La Tabla 2 muestra las composiciones de resina TCP de la invención (i) con Styroflex 2G66 como polímero matriz (I) y un material de carga (II), una mezcla de un aluminosilicato como componente (II-1) y grafito (ejemplos 6 a 8) o MWNT (ejemplos 3 a 5) como componente (II-2). La suma de los componentes (I) y (II) totaliza el 100% en volumen.

Tabla 2:

Exp. Núm.	Carga total (II) (II-1) + (II-2)	Razón en volumen (II-1):(II-2)	Componente (II-2)	Difusividad térmica	Densidad	capacidad calorífica	Conductividad térmica
	% Vol			cm ² /s	g/cm ³	J/g*K	W/m*K
3	40,3	30:1	MWNT	0,00360	2,02	1,106	0,803
4	40,3	10:1	MWNT	0,00402	1,9788	1,092	0,868
5	40,3	5:1	MWNT	0,00492	1,9266	1,038	0,983
6	40,3	30:1	Grafito	0,00288	2,0097	1,060	0,613
7	40,3	10:1	Grafito	0,00301	1,9876	1,106	0,661
8	40,3	5:1	Grafito	0,00323	1,9439	1,023	0,643

15 La Tabla 3 muestra las composiciones de resina TCP de la invención (i) con Terblend N NM21-EF como polímero matriz (I) y un material de carga (II), una mezcla de un aluminosilicato como componente (II-1) y nitruro de boro como componente (II-2). La suma de los componentes (I) y (II) totaliza el 100% en volumen.

Tabla 3:

Exp. Núm.	Carga total (II) (II-1) + (II-2)	Razón en volumen (II-1):(II-2)	componente (II-2)	Componente TiO ₂ (III)	Difusividad térmica	Densidad	capacidad calorífica	Conductividad térmica
	% Vol			% en peso	cm ² /s	g/cm ³	J/g*K	W/m*K
9	28,8	0,18:1	BN CFX1022	1	0,00646	1,834	0,919	1,089
10	29,8	0,35:1	BN CFX1022	1	0,00469	1,855	0,936	0,813

20 Los datos en las Tablas 2 y 3 muestran que el grafito, MWNT y BN actúan sinérgicamente con el aluminosilicato. Las composiciones de resina TCP (i) de la invención con Styroflex 2G66 como polímero matriz (I) y una mezcla de un aluminosilicato como componente (II-1) y grafito como componente (II-2) (ejemplos 6 a 8), MWNT (ejemplos 3 a 5) o BN (ejemplos 9 a 10) como componente (II-2) muestran una conductividad térmica mejorada sinérgicamente en comparación con la composición del ejemplo 1.

25

Ejemplos 11 a 14

Tabla 4: Composiciones de resina TCP

Exp. Núm.	Componente (I)	Componente (II-1)	Componente (II-2)	Aditivo (III)
11	mezcla de ABS/PA al 46% en volumen	aluminosilicato al 54,0% en volumen, (80% en peso)	-	-
12	ABS al 60% en volumen	BN al 36,4% en volumen (64,1% en peso)	aluminosilicato al 3,6 vol% en volumen, (5,9% en peso)	TiO ₂ al 2% en peso
13	mezcla de BSA/PA al 60% en volumen	BN al 36,4% en volumen (63,4% en peso)	aluminosilicato al 3,6% en volumen (5,9% en peso)	TiO ₂ al 2% en peso
14	SBC al 60% en volumen	BN al 36,4% en volumen (64,7% en peso)	aluminosilicato al 3,6% en volumen (6,0% en peso)	TiO ₂ al 2% en peso

La cantidad del aditivo (III) se basa en toda la composición de resina.

- 5 La composición de resina TCP (ii) del Ejemplo 11 se produjo utilizando una amasadora MKS-30 Buss con un granulador Scheer SGS 25-E4. El rendimiento total fue de 4,25 kg/h, la velocidad fue de 70 rpm, la alimentación del granulador fue de 50 m/min, la alimentación estaba en la zona 1, la temperatura estaba entre 290°C (zonas 1 a 3), 280°C (zona 4) y 265°C (zonas 5 a 8).
- 10 Las composiciones de resina TCP (i) de los Ejemplos 12 a 14 se han preparado mediante el uso de una extrusora de doble husillo ZSK26Mcc (D = 26 mm, L/D = 44) (Coperion GmbH, Alemania). Debido al alto nivel de carga, se utilizó un aparato de dosificación especial de acuerdo con Feed Enhancement Technology (FET) (temperatura de fusión: 272°C/285°C/242°C, rendimiento total: 20/25/20 kg/h, presión de fusión: 16/15/24 bar, velocidad del tornillo: 250/350/250 1/min, temperatura (zonas 1 a 12): 250°C/220°C/260°C (todos los datos se refieren a los ejemplos 12/13/14 en este orden)).

Caracterización Mecánica

- 20 Moldeo por inyección de huesos de perro (170 mm*10 mm*4 mm) y muestras Charpy (80 mm* 10 mm* 3 mm) con Arburg 320 Allrounder 500-150 (T (fusión): 220°C (ejemplo 14), 260°C (ejemplo 12), 270°C (ejemplos 11, 13); T (molde): 50°C (ejemplo 14), 80°C (ejemplo 12, muestra Charpy); 95°C (huesos de perro, ejemplos 12, 13), 120°C (ejemplo 11).

- la resistencia al impacto Charpy sin muescas se determinó de acuerdo con la norma ISO 179/1eU
- Péndulo de impacto Zwick/Roell RKP 5113 (martillo 50 J)

- 30 Prueba de tracción: el módulo E se determinó de acuerdo con DIN EN ISO 527. Prueba de propiedades de tracción tal como el Módulo de tracción (= módulo E), Tensión de rotura y Deformación a la rotura con la máquina de prueba universal Zwick Z020 con transductor de desplazamiento macro (velocidad para módulo de tracción: 1 mm/min; resto de la prueba: 50 mm/min).

- 35 Se utilizaron placas de muestra (70 mm*70 mm*4 mm) para determinar la conductividad térmica (determinación como se describió anteriormente); El moldeo por inyección se realizó en las siguientes condiciones:

- Ejemplo 11: máquina: Battenfeld, diámetro del tornillo 45 mm; T (masa fundida) 270°C, T (molde) 90°C, velocidad de inyección 75 cm³/s, presión de fusión 100 bar, presión de empaquetamiento 1650 bar/10 s, tiempo de enfriamiento 35 s
- Ejemplos 13/12/14: máquina: Engel e-mac 50, diámetro del tornillo 30 mm; T (masa fundida) 260°C/260°C/220°C T (molde) 90°C/90°C/50°C, velocidad de inyección 100/95/75 cm³/s, presión de fusión 100/100/100 bar, presión de empaquetamiento 950 bar/10 s//950 bar/12/s//750 bar/10 s, tiempo de enfriamiento 25/20/25 s (todos los datos se refieren a los ejemplos 12/13/14 en este orden)).

Curva de flujo y evaluación de la contracción

- 45 • Aparato: Reógrafo 6000 (Göttfert)
- Parámetros de medición: temperatura seleccionada basada en polímero:
- Styroflex 2G66 (200°C)
 - Terluran HI10 (250°C)
 - Terblend N (250°C)
- 50 • Procedimiento
- 1.a) Medición de la curva de flujo. Esto proporciona la velocidad de corte real para la geometría de

tinte utilizada (30 mm de longitud, 1 mm de diámetro) y las dos velocidades de pistón seleccionadas durante las mediciones de densidad de la masa fundida.

2.b) Medición de la densidad de la masa fundida:

La columna del reómetro capilar se llena con el material respectivo, comprimido por el sello seguido de un equilibrio de temperatura. Posteriormente, el material se extruye a través del troquel con las respectivas velocidades del pistón. Durante la extrusión se recogen varias muestras de material extrudido entre diferentes niveles de carga. Con la altura conocida del nivel de llenado extrudido y el diámetro de la columna, se conoce el volumen extrudido. Junto con el peso de la muestra extrudida, se recibe la densidad en el estado reblandecido bajo el cizallamiento real respectivo en la columna.

Cálculo de la contracción:

$$\text{Contracción (\%)} = \frac{\text{Densidad (RT)} - \text{densidad (masa fundida)}}{\text{Densidad (RT)}} * 100\%$$

La Velocidad en Volumen de la Masa Fundida (MVR) se midió de acuerdo con DIN EN ISO 1133-1: 2012-03.

Temperatura de reblandecimiento de Vicat (VST B50): carga de 50 N, velocidad de calentamiento 50 K/h, DIN ISO 306

Tabla 5: Propiedades térmicas:

Exp. Núm.	kappa [W/mK]	Difusión térmica [cm ² / s]	Capacidad de calor [J/gK]
11	1,664	0,00742	0,932
12	0,968	0,00556	0,812
13	1,579	0,00797	0,914
14	0,991	0,00486	0,952

Tabla 6: Propiedades mecánicas

Exp. Núm.	Charpy sin tallar [kJ/m ²]	Módulo de tracción [Mpa]	Tensión de Rotura [Mpa]	Deformación de Rotura [%]	Contracción [%]	Densidad [g/cm ³]	MVR [ml/10 min]	VST B50 [°C]	Resistividad Volumétrica IEC 60093 [Ohm* ³ m]
11	10	11700	56,6	0,78		2,408		184,7	2,13E + 14
12	3,59	8960	33,2	0,4	2,9	2,142	0,05	94,9	2,57E + 15
13	3,62	9280	40	0,5	3,8	2,165	1,74	-	1,56E + 14
14	46,46	134	5,47	120		2,140		-	1,24E + 15

Resultados:

5 Los Ejemplos 11 a 14 muestran que la TCP de acuerdo con la presente invención se puede producir utilizando diferentes polímeros estirénicos como matriz. Todos los ejemplos en la Tabla 5 muestran una alta conductividad térmica. Además, la Tabla 6 muestra que es posible un perfil de propiedades secundarias amplio (por ejemplo, Charpy sin tallar, módulo de tracción, MVR, VST), mientras se conserva una alta conductividad térmica. Además, los ejemplos 11 a 14 tienen una resistividad de volumen específico elevada como se esperaba para materiales eléctricamente aislantes. La contracción observada en el caso de los ejemplos 12 y 13 es menor en comparación con las de las TCP disponibles comercialmente (por encima de 6), lo cual es beneficioso para aplicaciones de moldeo por inyección.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de polímero termoconductor (TCP) (i) o (ii) que comprende los componentes (I) y (II):
 5 (i) de 40 a 72% en volumen de al menos un polímero matriz (I) como componente (I); de 28 a 60% en volumen de un material de carga termoconductor (II) como componente (II) que tiene un diámetro de partícula medio en peso (D_{50}) de 0,1 a 200 μm , que consiste en al menos un aluminosilicato como componente (II-1) combinado con al menos un componente adicional (II-2) seleccionado del grupo que consiste en: nanotubos de carbono de pared múltiple, grafito y boro nitruro,
 10 en donde la razón en volumen entre los componentes (II-1) y (II-2) es de 30:1 a 0,1:1;
 o
 (ii) de 40 a 65% en volumen de al menos un polímero matriz (I) como componente (I); de 35 a 60% en volumen de un material de carga termoconductor (II) como componente (II) que tiene un diámetro de partícula medio en peso (D_{50}) de 0,1 a 200 μm que consiste en al menos un aluminosilicato;
 15 en donde el polímero matriz (I) comprende polímeros estirénicos (I') seleccionados del grupo que consiste en: resinas ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), resinas ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato) y copolímeros en bloque elastoméricos de estructura
 (S-(B/S))_n-S
 20 donde S es un bloque vinilaromático que forma una fase dura, (B/S) es un bloque de copolímero aleatorio de monómero vinilaromático y de un dieno conjugado que forma una fase blanda, y n son números naturales de 1 a 10, en donde el copolímero en bloque elastomérico tiene una composición de monómero que comprende de 25 a 60% en peso (basado en el copolímero en bloque elastomérico) de dieno y de 75 a 40% en peso (basado en el copolímero en bloque elastomérico) de compuesto vinilaromático, la temperatura de transición vítrea T_g del bloque S es superior a 25°C y la del bloque (B/S) es inferior a 25°C, y la proporción de la fase dura en el copolímero en bloque elastomérico es de 5 a 40% en peso y la cantidad relativa de enlaces 1,2 del polidieno, basado en la suma de enlaces 1,2 y 1,4 cis/trans, es inferior a 15%; y
 25 en donde la suma de los componentes (I) y (II) totaliza 100% en volumen, y en donde la superficie del aluminosilicato se trata con un agente de acoplamiento.
 30
2. La composición de resina de polímero termoconductor (TCP) (i) o (ii) según la reivindicación 1, que tiene una conductividad térmica κ de más de 0,5 W/m · K.
3. La composición de resina TCP según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero matriz (I) comprende al menos otro polímero termoplástico (I'') adicional seleccionado del grupo que consiste en: policarbonatos y poliamidas.
- 35 4. La composición de resina TCP según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero matriz (I) se selecciona del grupo que consiste en: resinas ABS, resinas ASA, copolímeros en bloque elastoméricos de estructura (A-(B/A))_n-A, mezcla de resinas ABS con policarbonato, mezcla de resinas ABS con poliamida, mezcla de resinas ASA con policarbonato y mezcla de resinas ASA con poliamida.
- 40 5. La composición de resina TCP (i) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende de 55 a 72% en volumen del componente (I) y de 28 a 45% en volumen del componente (II).
- 45 6. La composición de resina TCP (i) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente (II-2) consiste en nanotubos de carbono de pared múltiple o grafito.
7. La composición de resina TCP (i) según la reivindicación 6, que comprende de 55 a 65% en volumen del componente (I) y de 35 a 45% en volumen del componente (II).
- 50 8. La composición de resina TCP (i) según la reivindicación 6 o 7, en donde la razón de volumen entre los componentes (II-1) y (II-2) es de 30:1 a 1:1.
9. La composición de resina TCP (i) o (ii) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el polímero matriz (I) consiste en un copolímero en bloque de estireno-butadieno lineal elastomérico de estructura general S-(B/S)-S que tiene, situado entre los dos bloques de estireno S, un bloque aleatorio (B/S) que tiene una distribución aleatoria de estireno/butadieno.
- 55 10. La composición de resina TCP (i) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente (II-2) es nitruro de boro y la razón en volumen entre los componentes (II-1) y (II-2) es de 10:1 a 0,1:1.
- 60 11. Un procedimiento para la preparación de la composición de resina TCP (i) o (ii) según la reivindicación 1, mediante (x) mezcla de la masa fundida del polímero matriz (I), e (y) adición y dispersión homogénea del material de carga (II) a la masa fundida.

12. Un artículo moldeado que comprende la composición de resina TCP (i) o (ii) según la reivindicación 1, formado por moldeo por inyección, extrusión, formación por compresión, formación a vacío o moldeo por soplado.

5 13. El uso de un artículo moldeado según la reivindicación 12, para superficies para interiores de automóviles, carcasas de motores, carcasas de lámparas y carcasas eléctricas y electrónicas o como disipadores de calor para dispositivos electrónicos de alto rendimiento o enchufes LED.