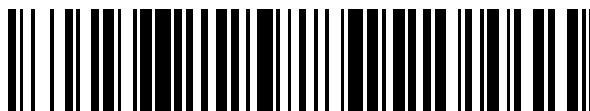


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 090**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01) H01B 3/00	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01) C08K 5/5333	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01) C08K 3/22	(2006.01)
C08G 18/76	(2006.01)	
C08G 18/32	(2006.01)	
C08L 75/06	(2006.01)	
H01B 3/30	(2006.01)	
H01B 7/295	(2006.01)	
H01B 13/24	(2006.01)	
H01B 3/10	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2014** **PCT/EP2014/076338**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15090953**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2014** **E 14805934 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 3083734**

54 Título: **Poliuretano termoplástico ignífugo**

30 Prioridad:

20.12.2013 EP 13199092

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

08.10.2020

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HENZE, OLIVER STEFFEN;
MÜHREN, OLIVER;
RUDOLPH, HANS y
ROSENBOHM, DIRK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 786 090 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

Poliuretano termoplástico ignífugo

5 La presente invención se relaciona con composiciones que contienen al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, a base de un diisocianato alifático, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo, particularmente aquellas composiciones, que contengan además al menos un poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático. Además, la presente invención se relaciona con el empleo de tales composiciones para la producción de revestimientos de cables.

10 Los cables hechos de PVC tienen el inconveniente de que generan gases tóxicos al quemarse. Por tanto, se desarrollan productos a base de poliuretanos termoplásticos, que tengan menores densidades de humo y toxicidades de humo y buenas propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión, así como flexibilidad. Debido al insuficiente comportamiento al fuego, se desarrollan composiciones a base de poliuretanos termoplásticos, que contienen diversos agentes ignífugos.

15 Además, pueden incorporarse a los poliuretanos termoplásticos (TPU) agentes ignífugos, tanto conteniendo halógenos, como también libres de halógenos. Los poliuretanos termoplásticos ignífugos libres de halógenos tienen además generalmente la ventaja de que al quemarse generan humos menos tóxicos y menos corrosivos. Los TPU ignífugos libres de halógenos se describen, por ejemplo, en la EP 0 617 079 A2, la WO 2006/121549 A1 o la WO 03/066723 A2.

Para la protección contra las llamas libre de halógenos de los poliuretanos termoplásticos pueden utilizarse también hidróxidos metálicos en solitario o en combinación con agentes ignífugos conteniendo fósforo y/o silicatos laminares.

20 La EP 1 167 429 A1 se relaciona con poliuretanos termoplásticos ignífugos para revestimientos de cables. Las composiciones contienen un poliuretano, preferentemente un poliuretano a base de poliéter, hidróxido de aluminio o de magnesio y ésteres de ácido fosfórico. También la US 2013/0059955 A1 revela composiciones de TPU libres de halógenos con agentes ignífugos a base de fosfato.

25 La DE 103 43 121 A1 revela poliuretanos termoplásticos ignífugos, que contienen un hidróxido metálico, particularmente hidróxido de aluminio y/o de magnesio. Los poliuretanos termoplásticos se caracterizan por su peso molecular. Las composiciones pueden contener además fosfatos o fosfonatos. Respecto a los materiales de partida para la síntesis de los poliuretanos termoplásticos, se revelan como compuestos reactivos en presencia de isocianatos, además de los poliésteroles y polietéroles, también dioles de policarbonato, donde se prefieren los polioles de poliéter. No se dan ejemplos de dioles de policarbonato. Según la DE 103 43 121 A1 pueden usarse, en vez de un poliol, también mezclas de diferentes polioles. Por otra parte, se revelan altos niveles de llenado, es decir, altos porcentajes de hidróxidos metálicos y otros componentes sólidos en el poliuretano termoplástico, lo que empeora las propiedades mecánicas.

30 Con el fin de contrarrestar las dificultades que se producen con frecuencia debido a los altos niveles de llenado necesarios para la prueba de llama y lograr las requeridas propiedades mecánicas, densidades de humo y toxicidades de humo, a menudo se agregan otros aditivos.

Así, la WO2011/072458 A1 revela composiciones ignífugas libres de halógenos y flexibles, que, además de un poliuretano termoplástico, contienen aún de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de un copolímero en bloque de olefina (OBC) y de aproximadamente un 30 % en peso a aproximadamente un 70 % en peso de un agente ignífugo. Además, pueden ser sistemas mono- o bifásicos.

40 La US 2013/0081853 A1 se relaciona con composiciones, preferentemente composiciones ignífugas libres de halógenos, comprendiendo un polímero de TPU y una poliolefina, así como agentes ignífugos a base de fósforo y otros aditivos. Las composiciones tienen, según la US 2013/0081853 A1, buenas propiedades mecánicas.

45 La US 2013/245169 A1 revela un poliuretano termoplástico a base de un diisocianato y de un compuesto reactivo con isocianato, y un agente ignífugo, donde el agente ignífugo comprende un hidróxido metálico y un compuesto conteniendo fósforo. Además, el diisocianato utilizado puede ser un diisocianato alifático.

La WO 2011/150567 A1 revela una composición que contiene un poliuretano termoplástico, un hidróxido metálico y un agente ignífugo conteniendo fósforo, donde el poliuretano termoplástico puede basarse en un diisocianato alifático. También se revela el empleo de las composiciones para la producción de revestimientos de cables.

La US 4,381,364 revela composiciones termoplásticas, que contienen mezclas de un poliuretano termoplástico con una resina de haluro de polivinilo y un caucho de copolímero de dieno-nitrilo. Se revela asimismo el empleo como revestimiento de cables.

5 También la US2012/0202061 A1 revela composiciones ignífugas, que contienen un poliuretano termoplástico, un hidrato metálico y agentes ignífugos a base de fósforo. Las composiciones se caracterizan por buenas propiedades ignífugas, así como alta resistencia de aislamiento.

Las composiciones conocidas del estado actual de la técnica, sin embargo, o bien no presentan ninguna propiedad mecánica adecuada o tienen propiedades de llama, como, por ejemplo, densidades de humo, sólo insuficientes.

10 Partiendo del estado actual de la técnica, la presente invención se basa, conforme a esto, en el objeto de proporcionar poliuretanos termoplásticos ignífugos, que tengan buenas propiedades mecánicas, tengan buenas propiedades ignífugas, y que tengan al mismo tiempo una buena resistencia mecánica y química.

Conforme a la invención, este objeto se resuelve con una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, a base de un diisocianato alifático, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo, donde la composición contiene además al menos un poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático.

20 Las composiciones conformes a la invención contienen al menos un poliuretano termoplástico, a base de un diisocianato alifático, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo. Se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones conformes a la invención tienen propiedades mejoradas respecto a las composiciones conocidas del estado actual de la técnica. Particularmente, las composiciones conformes a la invención tienen buenas propiedades respecto a las densidades de humo, así como buenas propiedades mecánicas. Una medida de las propiedades mecánicas es, por ejemplo, la resistencia a la tracción. o el alargamiento de rotura de los cuerpos moldeados producidos a partir de las composiciones conformes a la invención ante el envejecimiento. La resistencia a la tracción se determina según la DIN 53504.

25 Además del TPU-1, las composiciones conformes a la invención contienen aún otro TPU-2, donde TPU-2 se basa en un diisocianato aromático. Preferentemente, la composición conforme a la invención contiene el TPU-2 en una cantidad en el rango del 0,1 al 65 %, relativo a toda la composición.

30 Por tanto, la presente invención se relaciona con una composición como se ha descrito anteriormente, donde la composición contiene además al menos un poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático. Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como se ha descrito anteriormente, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-2 en la composición se encuentra en el rango del 0,1 al 65 %, relativo a toda la composición.

35 La cantidad de TPU-1 en la composición conforme a la invención y también la cantidad del TPU-2 puede variar ampliamente conforme a la invención. Por ejemplo, la proporción del TPU-1 en la composición conforme a la invención está en el rango del 5 al 35%, relativo a la composición total. La proporción del TPU-2 en la composición conforme a la invención está en el rango de 15 a 65%, relativo a la composición total.

La composición conforme a la invención contiene el al menos un poliuretano termoplástico TPU-1 preferentemente en una cantidad en el rango del 15 al 35 % en peso, relativo a toda la composición, preferentemente en el rango del 10 al 25 % en peso, más preferentemente en el rango del 12 al 20 % en peso y de manera especialmente preferente en el rango del 14 al 18 % en peso, en cada caso relativo a toda la composición.

40 La composición conforme a la invención contiene el al menos un poliuretano termoplástico TPU-2 preferentemente en una cantidad en el rango del 15 al 65 % en peso, relativo a toda la composición, preferentemente en el rango del 18 al 55 % en peso, más preferentemente en el rango del 20 al 45 % en peso y de manera especialmente preferente en el rango del 25 al 35 % en peso, en cada caso relativo a toda la composición.

45 Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como la descrita anteriormente, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-1 en la composición se halla en el intervalo del 5 al 35 %, relativo a toda la composición.

Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como la descrita anteriormente, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-2 en la composición se encuentra en el rango del 15 al 65 %, relativo a toda la composición.

Además del al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo, la composición conforme a la invención puede contener otros aditivos.

Poliuretanos termoplásticos

Los poliuretanos termoplásticos son en principio conocidos. La producción se lleva a cabo habitualmente mediante reacción de los componentes (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos en presencia de isocianatos y opcionalmente (c) alargadores de cadena, opcionalmente en presencia de al menos un (d) catalizador y/o (e) auxiliares y/o aditivos habituales. Los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos en presencia de isocianatos, (c) alargadores de cadena se abordan individualmente o juntos como componentes estructurales.

Las composiciones conformes a la invención contienen al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, a base de un diisocianato alifático. Además, las composiciones conformes a la invención contienen al menos un poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático. Por consiguiente, como componente (a) se utiliza un isocianato alifático para la producción del TPU-1, un isocianato aromático para la producción de TPU-2.

Se ha demostrado que, particularmente mediante la alta proporción de TPU-1 en las composiciones conformes a la invención, pueden obtenerse bajas densidades de humo. Para las composiciones conformes a la invención, que, además del TPU-1, contienen aún el TPU-2, además de las densidades de humo y las propiedades de llama, también las propiedades mecánicas se optimizan adicionalmente.

Como isocianatos orgánicos (a) para la preparación del TPU-1 se usan preferentemente isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, más preferentemente diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octa-metileno, diisocianato-1,5 de 2-metil-pentametileno, diisocianato-1,4 de 2-etilbutileno, diisocianato-1,5 de pentametileno, diisocianato-1,4 de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y / o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y / o -2,6-ciclohexano y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano.

Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como la descrita anteriormente, donde el poliuretano termoplástico TPU-1 se basa en al menos un diisocianato alifático seleccionado del grupo consistente en diisocianato de hexametileno y di(isocianatociclohexil)metano.

Como isocianatos orgánicos (a) para la producción del TPU-2 se usan preferentemente isocianatos aralifáticos y/o aromáticos, más preferentemente diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno. De manera especialmente preferente se utiliza 4,4'-MDI.

Según otro modo de operación, por tanto, la presente invención se relaciona con una composición como la descrita anteriormente, donde el poliuretano termoplástico TPU-2 se basa en diisocianato de difenilmetano (MDI).

Conforme a la invención, como compuestos reactivos en presencia de isocianatos (b) pueden usarse, en principio, todos los compuestos con grupos funcionales reactivos en presencia de isocianatos apropiados conocidos por el experto. Como compuestos reactivos en presencia de isocianatos (b) se emplea preferentemente para TPU-1 y TPU-2 un diol de policarbonato o un poliol de politetrahidrofurano. Los polioles de politetrahidrofurano adecuados tienen, por ejemplo, un peso molecular en el rango de 500 a 5000, preferentemente de 500 a 2000, de manera especialmente preferente de 800 a 1200.

Conforme a la invención se utiliza preferentemente al menos un diol de policarbonato, preferentemente un diol de policarbonato alifático. Son dioles de policarbonato apropiados, por ejemplo, los dioles de policarbonato, a base de alcanodiolos. Dioles de policarbonato apropiados son dioles de policarbonato con funcionalidad OH estrictamente bifuncionales, preferentemente los alifáticos. Los dioles de policarbonato apropiados se basan, por ejemplo, en butanodiol, pentanodiol o hexanodiol, particularmente 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metilpentano-(1,5)-diol o mezclas de estos, de manera especialmente preferente 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de estos. Preferentemente se usan en el contexto de la presente invención dioles de policarbonato a base de butanodiol y hexanodiol, dioles de policarbonato a base de pentanodiol y hexanodiol, dioles de policarbonato a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos dioles de policarbonato.

Preferentemente, los dioles de policarbonato usados tienen un peso molecular medio en número Mn en el rango de 500 a 4000, determinado por GPC (cromatografía por permeación de gel), preferentemente en el rango de 650 a 3500, determinado por GPC, de manera especialmente preferente en el rango de 800 a 3000, determinado por GPC.

La presente invención se relaciona, según otro modo de operación preferente, también con una composición como la descrita anteriormente, donde el al menos un diol de policarbonato se selecciona del grupo constituido por dioles

de policarbonato a base de butanodiol y hexanodiol, dioles de policarbonato a base de pentanodiol y hexanodiol, dioles de policarbonato a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos dioles de policarbonato y donde el diol de policarbonato tiene un peso molecular medio en número Mn en el rango de 500 a 4000, determinado por GPC.

- 5 Más preferentes son los dioles de policarbonato a base de los dioles 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol, preferentemente con un peso molecular Mn de aproximadamente 2000 g/mol.

10 Como alargadores de cadena (c) pueden utilizarse preferentemente compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,499 kg/mol, preferentemente compuestos 2-funcionales, por ejemplo, diaminas y/o alcanodiolos con de 2 a 10 átomos de carbono en el radical alquileo, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con de 3 a 8 átomos de carbono particularmente 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, preferentemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, donde también pueden usarse mezclas de los alargadores de cadena. Preferentemente, los compuestos (c) tienen sólo grupos hidroxilo primarios, de manera muy especialmente preferente 1,4-butanodiol.

15 Los catalizadores (d) que aceleran particularmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo del compuesto reactivo en presencia de isocianatos (b) y el alargador de cadena (c), son, en un modo de operación preferente, aminas terciarias, particularmente trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano; en otro modo de operación preferente, son compuestos metálicos orgánicos como ésteres de ácido de titanio, compuestos del hierro, preferentemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferentemente diacetato de estaño, diacetato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilo de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, preferentemente diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutil-estaño o sales de bismuto, en las que el bismuto está presente preferentemente en los estados de oxidación 2 ó 3, particularmente 3. Se prefieren las sales de ácidos carboxílicos. Como ácidos carboxílicos se emplean preferentemente ácidos carboxílicos con de 6 a 14 átomos de carbono, de manera particularmente preferente con de 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de sales de bismuto adecuadas son neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto. Los catalizadores (d) se usan preferentemente en concentraciones de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto reactivo con isocianatos (b). Preferentemente se usan catalizadores de estaño, particularmente diacetato de estaño.

30 Además de catalizadores (d), pueden agregarse a los componentes estructurales (a) a (c) también auxiliares habituales (e). Cabe citar, por ejemplo, sustancias de superficie activa, materiales de relleno, otros agentes ignífugos, agentes nucleantes, estabilizadores de oxidación, auxiliares lubricantes y auxiliares de desmoldeo, colorantes y pigmentos, opcionalmente estabilizadores, por ejemplo, contra la hidrólisis, la luz, el calor o la decoloración, materiales de relleno inorgánicos u orgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes. Auxiliares y aditivos apropiados pueden extraerse, por ejemplo, del Manual del plástico, vol. VII, publicado por Vieweg y Höchtl, Editorial Carl Hanser, Múnich 1966 (págs. 103-113).

40 Procedimientos apropiados de producción de poliuretanos termoplásticos se revelan, por ejemplo, en la EP 0922552 A1, DE 10103424 A1 o WO 2006/072461 A1. La producción se lleva a cabo habitualmente en un sistema de cintas o una extrusora de reacción, pero también se puede hacer a escala de laboratorio, por ejemplo, en el procedimiento de fundición manual. En función de las propiedades materiales de los componentes, estos se mezclan directamente todos juntos o se premezclan y/o reaccionan previamente componentes individuales, por ejemplo, para dar prepolímeros, y sólo entonces se llevan a la poliadición. En otro modo de operación, primero se produce un poliuretano termoplástico a partir de los componentes estructurales, opcionalmente con catalizador, en que también pueden incorporarse opcionalmente auxiliares. En este material se introduce entonces al menos un agente ignífugo y se distribuye homogéneamente. La distribución homogénea tiene lugar preferentemente en una extrusora, preferentemente en una extrusora de doble husillo. Para ajustar la dureza del TPU-1 o TPU- 2, pueden variarse las concentraciones utilizadas de los componentes estructurales (b) y (c) en relaciones molares relativamente amplias, donde la dureza generalmente aumenta al aumentar el contenido de alargadores de cadena (c).

50 Para producir poliuretanos termoplásticos, por ejemplo, aquellos con una dureza Shore A de menos de 95, preferentemente de 95 a 80 Shore A, de manera especialmente preferente de aproximadamente 85 A, pueden utilizarse, por ejemplo, los compuestos polihidroxílicos esencialmente bifuncionales (b) y alargadores de cadena (c) más favorablemente en relaciones molares de 1:1 a 1:5, preferentemente de 1:1,5 a 1:4,5, de forma que las mezclas resultantes de los componentes estructurales (b) y (c) posean un peso equivalente de hidroxilo de más de 200, y particularmente de 230 a 450, mientras que para la producción de TPUs más duros, por ejemplo, aquellos con una dureza Shore A de más de 98, preferentemente de 55 a 75 Shore D, las relaciones molares de (b):(c) se hallan en el rango de 1:5,5 a 1:15, preferentemente de 1:6 a 1:12, de forma que las mezclas obtenidas de (b) y (c) tengan un peso equivalente de hidroxilo de 110 a 200, preferentemente de 120 a 180.

Conforme a la invención, el TPU-1 tiene preferentemente una dureza en el rango de 85A a 65D, determinada según la DIN ISO 7619-1, más preferentemente en el rango de 90A a 60D, determinada según la DIN ISO 7619-1.

Conforme a la invención, el TPU-2 tiene preferentemente una dureza en el rango de 80A a 95A, determinada según la DIN ISO 7619-1, más preferentemente en el rango de 85A a 90A, determinada según la DIN ISO 7619-1.

5 Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como la descrita anteriormente, donde el poliuretano termoplástico TPU-1 posee una dureza Shore en el rango de 85A a 65D, determinada según la DIN ISO 7619-1. Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como la descrita anteriormente, donde el poliuretano termoplástico TPU-2 tiene una dureza Shore en el rango de 80A a 95A, determinada según la DIN ISO 7619-1.

10 Para la producción de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención se hacen reaccionar los componentes estructurales (a), (b) y (c), preferentemente en presencia de catalizadores (d) y opcionalmente auxiliares y/ o aditivos (e), en tales concentraciones, que la relación de equivalencia de los grupos NCO de los diisocianatos (a) respecto a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c) ascienda a de 0,9 a 1,1 : 1, preferentemente de 0,95 a 1,05 : 1 y particularmente de aproximadamente 0,96 a 1,0 : 1.

15 Preferentemente, el TPU-1 tiene un peso molecular de más de 100.000 Da, el TPU-2 preferentemente un peso molecular en el rango de 50.000 a 150.000 Da. El límite superior para el peso molecular medio en número de los poliuretanos termoplásticos se determina generalmente mediante la procesabilidad, como también el espectro de propiedades deseado.

20 Por ejemplo, el poliuretano termoplástico TPU-1 puede tener un peso molecular en el rango de 100.000 a 400.000 Da.

En un modo de operación, para producir las composiciones termoplásticas conformes a la invención se procesan poliuretano y agente ignífugo en un paso de trabajo. En otras formas de ejecución preferentes, para la producción de las composiciones conformes a la invención, primero se produce un poliuretano termoplástico con una extrusora de reacción, un sistema de cintas u otros dispositivos adecuados, preferentemente como granulado, en el que
25 entonces, en al menos otro paso de trabajo o también en varios pasos de trabajo, se introduce opcionalmente otro TPU y otro agente ignífugo.

La mezcla del poliuretano termoplástico con el polímero y el al menos un agente ignífugo, particularmente con el al menos un hidróxido metálico, el al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo, se lleva a cabo en un mezclador, preferentemente una amasadora interna o una extrusora, preferentemente una extrusora de dos husillos. El
30 hidróxido metálico es preferentemente un hidróxido de aluminio. En un modo de operación preferente, al menos un agente ignífugo introducido en el mezclador en el al menos otro paso de trabajo es líquido, es decir líquido a una temperatura de 21 °C. En otro modo de operación preferente del empleo de una extrusora, el agente ignífugo introducido es líquido a una temperatura, que predomina en la dirección del flujo del producto en la extrusora detrás del punto de llenado.

35 Hidróxido metálico

La composición conforme a la invención contiene al menos un hidróxido metálico. En caso de incendio, los hidróxidos metálicos liberan exclusivamente agua y no forman, por tanto, productos de humo tóxicos o corrosivos. Por otra parte, estos hidróxidos son capaces de reducir la densidad del humo en caso de incendio. Inconveniente de estas sustancias. es, sin embargo, que opcionalmente promueven la hidrólisis de los poliuretanos termoplásticos y
40 afectan también al envejecimiento oxidativo de los poliuretanos.

Apropiados son, en el contexto de la presente invención, preferentemente los hidróxidos de magnesio, calcio, zinc y/o aluminio o mezclas de estos. De manera especialmente preferente, el hidróxido metálico se selecciona del grupo compuesto por hidróxidos de aluminio, hidróxidos de óxido de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

45 Por consiguiente, según otro modo de operación, la presente invención se relaciona también con una composición como la descrita anteriormente, donde el hidróxido metálico se selecciona del grupo constituido por hidróxidos de aluminio, hidróxidos de óxido de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

Una mezcla preferente es hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio. Se prefiere especialmente el hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio. Se prefiere muy especialmente el hidróxido de aluminio.

Por consiguiente, según otro modo de operación, la presente invención se relaciona también con una composición como la descrita anteriormente, donde el hidróxido metálico es hidróxido de aluminio.

La proporción del al menos un hidróxido metálico en las composiciones conformes a la invención se encuentra preferentemente en el rango del 25 al 65 % en peso. A mayores niveles de llenado, empeoran las propiedades mecánicas de los correspondientes materiales poliméricos de manera inaceptable. Así, particularmente la resistencia a la tracción y la elongación de rotura importantes para el aislamiento de cables disminuyen a un nivel inaceptable. Preferentemente, la proporción del hidróxido metálico en la composición conforme a la invención está en el rango del 40 al 62 % en peso, más preferentemente en el rango del 50 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente en el rango del 55 al 58 % en peso, en cada caso relativo a toda la composición.

Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como la descrita anteriormente, donde la proporción del hidróxido metálico en la composición se halla en el intervalo del 25 al 65 %, relativo a toda la composición.

Los hidróxidos metálicos usados conforme a la invención tienen habitualmente una superficie específica de 2 m²/g a 150 m²/g, sin embargo, la superficie específica se encuentra preferentemente entre 2 m²/g y 9 m²/g, más preferentemente entre 3 m²/g y 8 m²/g, de manera especialmente preferente entre 3 m²/g y 5 m²/g. La superficie específica se determina con el procedimiento BET según la DIN ISO 9277:2003-05 con nitrógeno.

Hidróxidos metálicos recubiertos

Conforme a la invención, la superficie de los hidróxidos metálicos puede estar rodeada al menos parcialmente por una cubierta, también designada como envoltura al menos parcial. La envoltura es equiparable al término utilizado frecuentemente coating (*recubrimiento*) o tratamiento superficial. La envoltura se pega o bien por cierre de forma o bien por fuerzas de van-der Waals físicamente al hidróxido metálico, o está unido químicamente al hidróxido metálico. Esto sucede principalmente por interacción covalente.

El tratamiento superficial o también modificación superficial, que conlleva una envoltura alrededor de la parte encerrada, en el presente caso, el hidróxido metálico, particularmente el hidróxido de aluminio, se describe detalladamente en la literatura. Una obra básica, en que se describen materiales adecuados, así como la tecnología de recubrimiento, es "Compuestos poliméricos rellenos de partículas (2ª edición), editado por: Rothon, Roger N., 2003, Smithers Rapra Technology. El capítulo 4 es particularmente relevante: los correspondientes materiales son comercializados, por ejemplo, por Nabaltec, Schwandorf o Martinswerke en Bergheim, ambos en Alemania.

Materiales de revestimiento preferentes son los polímeros saturados o insaturados con función ácido, preferentemente con al menos un ácido acrílico o un anhídrido de ácido, preferentemente anhídrido del ácido maleico, pues estos se depositan especialmente bien en la superficie del hidróxido metálico.

El polímero es un polímero o mezclas de polímeros, preferentemente un polímero. Polímeros preferentes son polímeros de mono- y diolefinas, mezclas de estos, copolímeros de mono- y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(alfa-metilestireno), copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, copolímeros de injerto de estireno o alfa-metilestireno, polímeros conteniendo halógenos, polímeros derivados de ácidos alfa-, beta-insaturados y sus derivados, y copolímeros de estos monómeros entre sí o con otros monómeros insaturados.

Otros materiales de revestimiento preferidos son ácidos orgánicos monoméricos y sus sales, preferentemente ácidos grasos saturados, los ácidos insaturados son menos comunes. Los ácidos grasos preferidos comprenden de 10 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 22, particularmente de 16 a 20 átomos de carbono, son alifáticos y preferentemente no tienen dobles enlaces. Se prefiere muy especialmente el ácido esteárico. Los derivados de ácidos grasos preferidos son sus sales, preferentemente de calcio, aluminio, magnesio o zinc. Se prefiere particularmente el calcio, particularmente como estearato de calcio.

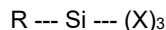
Otras sustancias preferidas que forman una envoltura alrededor del hidróxido metálico, preferentemente el hidróxido de aluminio, son compuestos de organosilano con la siguiente estructura:



X es un grupo hidrolizable que reacciona con la superficie del hidróxido metálico, también designado como grupo de acoplamiento. El radical R es preferentemente un radical hidrocarbonado y se selecciona de tal forma que el compuesto de organosilano sea miscible con el poliuretano termoplástico. El radical R está unido al silicio por un compuesto de carbono-silicio hidrolíticamente estable y puede ser reactivo o inerte. Un ejemplo de un radical reactivo, que es preferentemente un radical hidrocarbonado insaturado, es un radical alilo. El radical R es preferentemente inerte, más preferiblemente un radical hidrocarbonado saturado con de 2 a 30 átomos de carbono,

preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono y de manera especialmente preferente de 8 a 18 átomos de carbono, más preferentemente es un radical hidrocarburo alifático, ramificado o lineal.

Más preferentemente, el compuesto organosilano contiene solo un radical R y tiene la fórmula general:



- 5 Preferentemente, el grupo de acoplamiento X es un halógeno, preferentemente cloro y, por consiguiente, el reactivo de acoplamiento un tri-, di- o monoclorosilano. De manera asimismo preferente el grupo de acoplamiento X es un grupo alcoxi, preferentemente un grupo metoxi o etoxi. De manera totalmente preferente, el radical es el radical hexadecilo, preferentemente con el grupo de acoplamiento metoxi o etoxi; por consiguiente, el organosilano es el hexadecilsilano.
- 10 Los silanos se aplican con del 0,1 al 5 % en peso, más preferentemente del 0,5 al 1,5 % en peso y de manera especialmente preferente con aproximadamente un 1 % en peso, relativo a la cantidad total del hidróxido metálico, sobre éste. Los ácidos carboxílicos y derivados se aplican con del 0,1 al 5 % en peso, más preferentemente con del 1,5 al 5 % en peso y de manera especialmente preferente con del 3 al 5 % en peso, relativo a la cantidad total del hidróxido metálico, sobre éste.
- 15 Los hidróxidos metálicos rodeados parcialmente por una envoltura tienen preferentemente más del 50 %, más preferentemente más del 70 %, más preferentemente más del 90 % una extensión máxima de menos de 10 mm, preferentemente menos de 5 mm, de manera especialmente preferente menos de 3 mm. Al mismo tiempo, al menos un 50 % de las partículas, preferentemente al menos un 70 %, más preferentemente al menos un 90 %, tienen al menos una extensión máxima de más de 0,1 mm, más preferentemente de más de 0,5 mm y de manera especialmente preferente de más de 1 mm.
- 20

Preferentemente, en la producción de los poliuretanos termoplásticos conformes a la invención se emplean hidróxidos metálicos, que estén ya recubiertos. Sólo así pueden evitarse reacciones secundarias no deseadas de los materiales de revestimiento con los componentes del poliuretano termoplástico y puede funcionar eficazmente la ventaja de impedir la degradación oxidativa del poliuretano termoplástico. Más preferentemente puede realizarse el recubrimiento del hidróxido metálico también en el área de llenado de la extrusora, antes de agregar el poliuretano en una parte ubicada aguas abajo de la extrusora.

- 25

Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por consiguiente, también con una composición como la descrita anteriormente, donde el hidróxido metálico está rodeado al menos parcialmente por una envoltura.

Agente ignífugo conteniendo fósforo

- 30 Las composiciones conformes a la invención contienen al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo. Conforme a la invención pueden usarse en principio todos los agentes ignífugos conteniendo fósforo conocidos para poliuretanos termoplásticos.

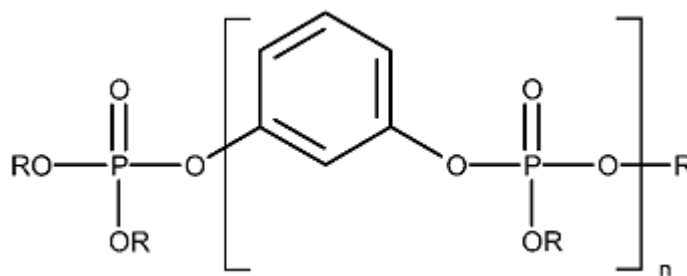
En el contexto de la presente invención se utilizan preferentemente derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico o derivados del ácido fosfínico o mezclas de dos o varios de estos derivados.

- 35 Por consiguiente, según otro modo de operación, la presente invención se relaciona también con una composición como la descrita anteriormente, donde el agente ignífugo conteniendo fósforo se selecciona del grupo constituido por derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.

Según otro modo de operación preferente, el agente ignífugo conteniendo fósforo es líquido a 21 °C.

- 40 Preferentemente, los derivados de los ácidos fosfórico, fosfónico o fosfínico son sales con catión orgánico o inorgánico o ésteres orgánicos. Los ésteres orgánicos son derivados de los ácidos que contienen fósforo, en los que el al menos un átomo de oxígeno directamente unido al fósforo está esterificado con un radical orgánico. En un modo de operación preferente, el éster orgánico es un éster alquílico; en otro modo de operación preferente, es un éster arílico. De manera especialmente preferente, todos los grupos hidroxilo del correspondiente ácido que contiene fósforo están esterificados.
- 45

Se prefieren los ésteres de fosfato orgánicos, especialmente los triésteres del ácido fosfórico, como los fosfatos trialquílicos y particularmente los fosfatos de triarilo, como, por ejemplo, fosfato de trifenilo. Preferentemente se utilizan conforme a la invención como agente ignífugo para los poliuretanos termoplásticos ésteres de ácido fosfórico de la Fórmula general (I),



donde R representa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo opcionalmente sustituidos y n significa = de 1 a 15.

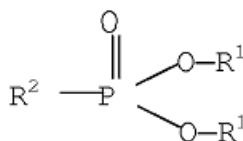
Si R representara en la Fórmula general (I) un radical alquilo, entrarían en consideración particularmente aquellos radicales alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono. Como ejemplo de los grupos cicloalquilo cabe citar el radical ciclohexilo. Preferentemente se usan aquellos ésteres de ácido fosfórico de la Fórmula general (I), en los que R = fenil o fenil sustituido con alquilo. n es en la Fórmula general (I) particularmente 1 o se encuentra preferentemente en el rango de aproximadamente 3 a 6. Como ejemplos de los ésteres de ácido fosfórico preferentes de la Fórmula general (I) cabe mencionar el bis-(difenil)fosfato de 1,3-fenileno, el fosfato de 1,3-fenilen-bis-(dixilenilo), así como los correspondientes productos oligoméricos con un grado de oligomerización medio de n = 3 a 6. Un resorcinol preferido es el bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP), que generalmente está presente en oligómeros.

Otros agentes ignífugos conteniendo fósforo preferentes son bis-(difenil)fosfato de bisfenol-A (BDP), habitualmente presente como oligómero, y fosfato de difenilcresilo (DPK).

Por consiguiente, según otro modo de operación, la presente invención también se relaciona con una composición como la descrita anteriormente, donde el agente ignífugo conteniendo fósforo se selecciona del grupo constituido por bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP), bis-(difenil)fosfato de bisfenol-A (BDP), y fosfato de difenilcresilo (DPK).

Por consiguiente, según otro modo de operación, la presente invención también se relaciona con una composición como la descrita anteriormente, donde el agente ignífugo conteniendo fósforo es bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP).

Los fosfonatos orgánicos son sales con catión orgánico o inorgánico o los ésteres del ácido fosfónico. Los ésteres preferidos del ácido fosfónico son los diésteres de ácidos alquil- o fenilfosfónicos. Como ejemplos de los ésteres de ácido fosfónico a emplear conforme a la invención como agentes ignífugos cabe citar los fosfonatos de la Fórmula general (II),

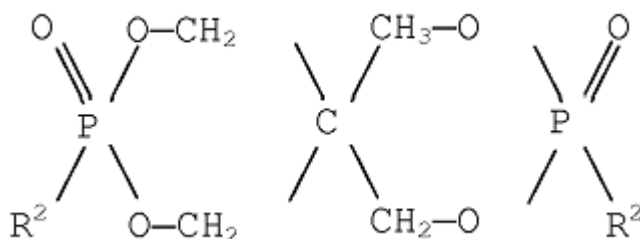


donde

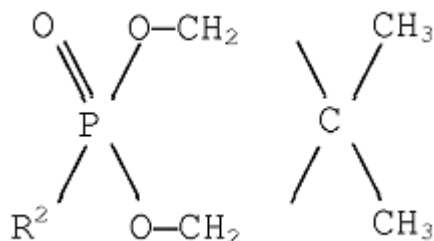
R¹ representa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo, opcionalmente sustituidos, donde ambos radicales R¹ también pueden estar unidos cíclicamente entre sí y

R² representa un radical alquilo, cicloalquilo o fenilo, opcionalmente sustituido.

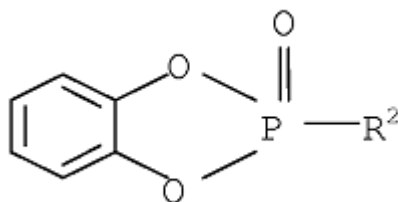
Especialmente apropiados son además los fosfonatos cíclicos como, por ejemplo,



con $R^2 = CH_3$ y C_6H_5 , que derivan del pentaeritritol, o

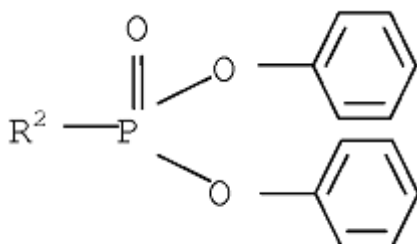


con $R^2 = CH_3$ y C_6H_5 , que derivan del neopentilglicol, o



5

con $R^2 = CH_3$ y C_6H_5 , que derivan de la pirocatequina, pero también



con $R^2 =$ un radical fenilo no sustituido o también sustituido.

10 Los ésteres de ácido fosfínico tienen la Fórmula general $R^1R^2(P=O)OR^3$, donde todos los tres grupos orgánicos R^1 , R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes. Los radicales R^1 , R^2 y R^3 son o bien alifáticos o bien aromáticos y tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 3. Preferentemente, al menos de uno de los radicales es alifático, más preferentemente todos los radicales son alifáticos, de manera muy especialmente preferente R^1 y R^2 son radicales etilo. Más preferentemente es también R^3 un radical etilo o un radical metilo. En un modo de operación preferente, R^1 , R^2 y R^3 son simultáneamente radicales etilo o radicales metilo.

15

Se prefieren también los fosfinatos, es decir, las sales del ácido fosfínico. Los radicales R¹ y R² son o bien alifáticos o bien aromáticos y tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 3. Preferentemente, al menos de uno de los radicales es alifático, más preferentemente todos los radicales son alifáticos, de manera muy especialmente preferente R¹ y R² son radicales etilo. Las sales preferentes de los ácidos fosfínicos son las sales de aluminio, calcio o zinc. Un modo de operación preferente es el fosfinato de dietil-aluminio.

Los agentes ignífugos conteniendo fósforo, sus sales y/o sus derivados se usan en las composiciones conformes a la invención como sustancia única o en mezclas.

En el contexto de la presente invención, el al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo se utiliza en una cantidad apropiada. Preferentemente, el al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo está contenido en una cantidad en el rango del 2 al 20 % en peso, más preferentemente en el rango del 2,5 al 10 % en peso y de manera especialmente preferente en el rango del 3 al 5 % en peso, en cada caso relativo a toda la composición.

Según otro modo de operación, la presente invención se relaciona, por tanto, con una composición como la descrita anteriormente, donde la proporción del agente ignífugo conteniendo fósforo se encuentra en el rango del 2 al 20 %, relativo a toda la composición.

Según un modo de operación preferente, la composición conforme a la invención contiene como agente ignífugo conteniendo fósforo bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP). Según otro modo de operación preferente, la composición conforme a la invención contiene como agente ignífugo conteniendo fósforo de bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP) e hidróxido de aluminio.

Combinando los diversos agentes ignífugos, así como el poliuretano termoplástico TPU-1 utilizado, a base de un diisocianato alifático, y opcionalmente el poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático, las propiedades mecánicas y de protección contra las llamas se optimizan a los requisitos que se presenten.

Conforme a la presente invención, los agentes ignífugos conteniendo fósforo, particularmente los ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfónico y/o ésteres de ácido fosfínico y/o sus sales, se utilizan en mezcla junto con al menos un hidróxido metálico como agente ignífugo. Además, la relación en peso de la suma del peso del éster de fosfato, éster de fosfonato y éster de fosfinato utilizado respecto al peso del hidróxido metálico utilizado en la composición conforme a la invención está preferentemente en el intervalo de 1: 8 a 1:12.

La presente invención se relaciona también con el empleo de la composición conforme a la invención que contiene al menos un poliuretano termoplástico ignífugo como se describió anteriormente, para la producción de revestimientos, elementos de amortiguación, fuelles, láminas o fibras, cuerpos moldeados, suelos para edificios y transporte, telas "no tejidas", preferentemente sellos, rodillos, suelas de zapatos, mangueras, cables, conectores de cables, revestimientos de cables, almohadas, laminados, perfiles, correas, monturas, espumas, conexiones por enchufe, cables de remolque, módulos solares, revestimientos en automóviles. Se prefiere el uso para la producción de revestimientos de cables. La fabricación se hace preferentemente a partir de granulados, por moldeo por inyección, calandrado, sinterización en polvo o extrusión y/o por espumado adicional de la composición conforme a la invención.

Por consiguiente, la presente invención también se relaciona con el empleo de una composición, que contiene al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, a base de un diisocianato alifático, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo como se ha descrito anteriormente, para la producción de revestimientos de cables. Además, se obtienen propiedades mejoradas para el empleo en revestimientos de cables para composiciones que contengan al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, a base de un diisocianato alifático, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo, donde la composición contiene además al menos un poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático.

Otras formas de ejecución de la presente invención se pueden deducir de las reivindicaciones y los ejemplos. Se sabe que las características mencionadas anteriormente y las explicadas a continuación del/de los objeto/procedimiento/usos conforme(s) a la invención pueden emplearse no sólo en la combinación especificada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el alcance de la invención. Así, por ejemplo, también la combinación de una característica preferente con una característica especialmente preferente, o de una característica no más caracterizada con una característica especialmente preferente, etc. está implícitamente comprendida, incluso cuando esta combinación no se mencione explícitamente.

A continuación se especifican formas de ejecución ejemplares de la presente invención, donde estas no limitan la presente invención. Particularmente, la presente invención comprende también aquellas formas de ejecución, que resultan de las referencias indicadas a continuación y, por lo tanto, de sus combinaciones.

1. Composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, a base de un diisocianato alifático, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo, donde la composición contiene además al menos un poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático.
2. Composición según el modo de operación 1, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-2 en la composición se halla en el intervalo del 0,1 al 65 %, relativo a toda la composición.
3. Composición según una de las formas de ejecución 1 o 2, donde el poliuretano termoplástico TPU-1 posee una dureza Shore en el rango de 85A a 65D, determinada según la DIN ISO 7619-1.
4. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 3, donde el poliuretano termoplástico TPU-1 se basa en al menos un diisocianato alifático seleccionado del grupo consistente en diisocianato de hexametileno y di(isocianatociclohexil)metano.
5. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 4, donde el poliuretano termoplástico TPU-2 se basa en diisocianato de difenilmetano (MDI).
6. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 5, donde el poliuretano termoplástico TPU-2 tiene una dureza Shore en el rango de 80A a 95A, determinada según la DIN ISO 7619-1.
7. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 6, donde el hidróxido metálico se selecciona del grupo constituido por hidróxidos de aluminio, hidróxidos de óxido de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.
8. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 7, donde el hidróxido metálico es hidróxido de aluminio.
9. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 8, donde el hidróxido metálico está rodeado al menos parcialmente por una envoltura.
10. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 9, donde el agente ignífugo conteniendo fósforo se selecciona del grupo consistente en derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.
11. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 10, donde el agente ignífugo conteniendo fósforo se selecciona del grupo constituido por bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP), bis-(difenilfosfato) de bisfenol-A (BDP), y fosfato de difenilcresilo (DPK).
12. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 13, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-1 en la composición se encuentra en el rango del 5 al 35 %, relativo a toda la composición.
13. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 12, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-2 en la composición se halla en el intervalo del 15 al 65 %, relativo a toda la composición.
14. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 13, donde la proporción del hidróxido metálico en la composición se encuentra en el rango del 25 al 65 %, relativo a toda la composición.
15. Composición según una de las formas de ejecución 1 a 14, donde la proporción del agente ignífugo conteniendo fósforo se halla en el intervalo del 2 al 20 %, relativo a toda la composición.
16. Empleo de una composición según una de las formas de ejecución 1 a 15 para la producción de revestimientos de cables.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, pero no son en ningún modo restrictivos con respecto al objeto de la presente invención.

Ejemplos

- Los ejemplos muestran la resistencia a la llama mejorada de las composiciones conformes a la invención, las buenas propiedades mecánicas y la menor densidad de humo.

1. Materias primas

Elastollan 1185A10: TPU de la dureza Shore 85A de BASF Poliuretanos GmbH, Elastogranstraße 60, 49448 Lemförde, a base de poliol de politetrahidrofurano (PTHF) con un peso molecular de 1000, 1,4-butanodiol, MDI.

5 Elastollan 1160D10 L: TPU de la dureza Shore 60D de BASF Poliuretanos GmbH, Elastogranstraße 60, 49448 Lemförde, a base de poliol de politetrahidrofurano (PTHF) con un peso molecular de 1000, 1,4-butanodiol, H₁₂MDI.

Elastollan A: TPU de la dureza Shore 87A, material experimental, a base de un diol de policarbonato de la empresa Ube (Eternacoll PH-200D), 1,4-butanodiol, MDI.

10 Apyral 40 HS1: hidróxido de aluminio con un revestimiento superficial hidrófobo a base de aproximadamente un 1% de hexadecilsilano, Nabaltec AG, Alustrasse 50 - 52, D-92421 Schwandorf, contenido de Al(OH)₃ [%] ≈99.5, tamaño de partícula (difracción láser) [mm] D50: 1,4, área superficial específica (BET) [m²/g]: 3,5.

Cloisite 5: silicato laminar nano-dispersable orgánicamente modificado a base de bentonita natural, Rockwood Clay Additives GmbH, Stadtwaldstraße 44, D-85368 Moosburg, polvo, tamaño medio del grano D50, es decir, al menos un 50 % de las partículas son menores de 40 nm.

15 ETERNACOLL® F 200D: diol de copolicarbonato a base de los dioles de 1,5-pentanodiol y de 1,6-hexanodiol con un peso molecular Mn de aproximadamente 2000

Fyrolflex RDP: bis(difenilfosfato) de resorcinol, CAS #: 125997-21-9, Supresta, Países Bajos BV, Oficina Park De Hoef, Hoefseweg 1, 3821 AE Amersfoort, Países Bajos.

Crodamide ER BEAD: erucamida, CAS#: 112-84-5, Croda Europe Limited, Cowick Hall, Snait, Goole, East Riding of Yorkshire, DN14 9AA, GB.

20 2. Producción de Elastollan A en el procedimiento de fundición manual.

La cantidad fijada en la receta subyacente (Tabla 1) de poliol y de alargadores de cadena se pesa en una lata de hojalata y se cubre brevemente con nitrógeno. La lata se cierra con una tapa y se calienta a aproximadamente 90 °C en el armario calefactor.

25 Otro armario calefactor para templar la bandeja se precalienta a 80 °C. La bandeja de teflón se coloca sobre la mesa de calentamiento y esta se ajusta a 125 °C.

30 La cantidad calculada de isocianato líquido se determina mediante calibración. A tal efecto, el isocianato líquido (el MDI se calibra a una temperatura de aproximadamente 48 °C) se pesa en un vaso de precipitado de PE y durante 10 segundos se vierte en un vaso de precipitado de PE. Luego, se tara el vaso de precipitado así vaciado y se rellena con la cantidad calculada de isocianato. En el caso del MDI, éste se almacena en el armario calefactor a aproximadamente 48 °C.

Los aditivos como protectores de la hidrólisis, antioxidantes, etc., que existen como sólidos a temperatura ambiente, se pesan directamente.

35 El poliol precalentado se pone en una plataforma de elevación bajo el agitador en reposo. Entonces se levantará el recipiente de reacción con el elevador hasta que las cuchillas de agitación estén completamente sumergidas en el poliol.

Antes de que se conecte el motor del agitador hay que asegurarse de que el regulador de velocidad esté en la posición cero. A continuación, se aumenta la velocidad lentamente, de forma que se asegure un buen mezclado sin introducción de aire.

A continuación se aportan los aditivos como, por ejemplo, antioxidantes en el poliol.

40 La temperatura de la mezcla de reacción se ajusta cuidadosamente con un secador de aire caliente a 80 °C.

Si fuera necesario, antes de la adición de isocianato se dosifica catalizador con la jeringa microlitro a la mezcla de reacción. A 80 °C se lleva a cabo ahora la adición de isocianato, introduciendo la anteriormente calibrada durante 10s en la mezcla de reacción. Mediante pesada diferencial se lleva a cabo el control del peso. Las desviaciones mayores/menores de 0,2 g de la cantidad de la receta se documentan. Con la adición del isocianato se inicia el

cronómetro. Al alcanzar 110 °C, la mezcla de reacción se vierte en las bandejas de teflón, que están precalentadas a 125 °C.

- 10 minutos después del arranque del cronómetro, se toma la bandeja de la tabla caliente y luego se almacena durante 15 h en el armario calefactor a 80 °C. La bandeja enfriada se aplasta en el molino de corte. El granulado se seca ahora durante 3 horas a 110 ° C y se almacena en seco.

En principio, este procedimiento puede transferirse a la extrusora de reacción o al procedimiento de cintas.

Tabla 1: Receta para Elastollan A y B

Diol de policarbonato	1000 g
Lupranat MET	460 g
butanodiol-1,4	115 g
Elastostab H01	33 g
Irganox 1125	33 g

- 10 Para la producción de Elastollan se utiliza como diol de policarbonato un diol de policarbonato de la empresa Ube (Eternacoll PH-200D).

En la siguiente Tabla 2 se especifican composiciones, en las que los materiales de partida individuales se dan en partes en peso (GT). Las mezclas se hicieron cada una con una extrusora de doble husillo tipo ZE 40 A del fabricante Berstorff con una longitud parcial de procedimiento de 35 D subdividida en 10 carcasas.

3. Propiedades mecánicas.

- 15 Las mezclas se extruyeron con una extrusora de un husillo tipo Arenz con un husillo de tres zonas con parte de mezcla (relación de husillo 1: 3) en láminas con un grosor de 1,6 mm. Se midieron el MFR (índice de fluidez, del inglés Melt Flow Rate), densidad, dureza Shore, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y alargamiento de rotura de la muestra correspondiente.

- 20 La mezcla II conforme a la invención tiene para el mismo MFR resistencias a la tracción significativamente mayores y una mayor resistencia al desgarro.

4. Resistencia a la inflamación

- 25 Con el fin de evaluar la resistencia a la llama, una pieza de ensayo con un grosor de 1,6 mm según la UL 94V (Norma de seguridad UL para pruebas de inflamabilidad de materiales plásticos para piezas en dispositivos y electrodomésticos). Todas las mezclas se clasificaron como V0 en un grosor de 1,6 mm. Sin embargo, pudieron reconocerse diferencias en los respectivos tiempos de post-combustión.

Para la mezcla II se determinaron tiempos de post-combustión ligeramente más largos.

Para evaluar la resistencia a la llama, se produjeron cables en una línea de extrusión convencional (extrusora de tubo recto, diámetro de la extrusora 45 mm) para aislamiento de cables y revestimiento de cables. Se trabajó con un husillo convencional de tres zonas con una relación de compresión de 2.5: 1.

- 30 Primero se aislaron los alambres (16 filamentos individuales trenzados) con las respectivas mezclas en el procedimiento de tubo con 0.3 mm de las respectivas mezclas. El diámetro de los cables aislados alcanzó 1,8 mm. Tres de estos cables se trenzaron y se extruyó una camisa (grosor de la camisa de 1 mm y de 2 mm en el refuerzo) por el proceso de impresión. El diámetro externo de todo el cable era de 6,3 mm.

- 35 En los cables se realizó entonces una prueba VW 1 (prueba de la llama (de muestra vertical) Norma UL 1581 §1080 - VW-1). La prueba se realizó con 3 cables cada una.

Para las mezclas I y II se hizo aprobar tres veces la prueba.

5. Densidad de humo

A fin de evaluar las densidades de humo, se realizaron mediciones según la ASTM E 662 en muestras de prueba de 1,6 mm de grosor. Para las mezclas I y II se determinaron densidades de humo comparables.

5

Tabla 2

Mezclas			I*	II
Elastollan A			30	25
L1160d10				14,85
Apyral HS1			55	55
Chrodamide ER BEAD			0,15	0,15
Elvax 260A			9,85	
Fyrolflex RDP			5	5
Propiedades mecánicas				
MFR 180 °C/5 kg	[g/10 min]		4	4
Densidad	[g/cm ³]	DIN EN ISO 1183-1, A	1,57	1,59
Dureza Shore A	[A]	DIN 53505	91	92
Resistencia a la tracción	[mPa]	Din en iso 527	11	19
Elongación de rotura	[%]	Din en iso 527	460	420
Resistencia al desgarro	[kn/m]	Din iso 34-1, b (b)	29	42
Pruebas de llama				
Test VW1 superado		UL Standard 1581, §1080 t	3/3	3/3
Tiempo de postcombustión 1/tiempo de postcombustión 2	[s]	UI 94v, 1,6 mm	0/3	0/0
Densidad de humo				
Máximo corregido de la densidad de humo específica		ASTM E 662	189	183
* Ejemplo comparativo.				

Para las mezclas I y II se determinaron densidades de humo similares, y resistencias a la inflamación similares. Sin embargo, la mezcla II tiene resistencias a la tracción y resistencias al desgarro significativamente mayores.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico TPU-1, a base de un diisocianato alifático, al menos un hidróxido metálico y al menos un agente ignífugo conteniendo fósforo, donde la composición contiene además al menos un poliuretano termoplástico TPU-2, a base de un diisocianato aromático.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-2 en la composición se encuentra en el rango del 0,1 al 65 %, relativo a toda la composición.
3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, donde el poliuretano termoplástico TPU-1 tiene una dureza Shore en el rango de 85A a 65D, determinada según la DIN ISO 7619-1.
- 10 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el poliuretano termoplástico TPU-1 se basa en al menos un diisocianato alifático seleccionado del grupo consistente en diisocianato de hexametileno y di(isocianatociclohexil)metano.
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el poliuretano termoplástico TPU-2 se basa en diisocianato de difenilmetano (MDI).
- 15 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el poliuretano termoplástico TPU-2 posee una dureza Shore en el rango de 80A a 95A, determinada según la DIN ISO 7619-1.
7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el hidróxido metálico se selecciona del grupo constituido por hidróxidos de aluminio, hidróxidos de óxido de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.
8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde el hidróxido metálico es hidróxido de aluminio.
- 20 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde el hidróxido metálico está rodeado al menos parcialmente por una envoltura.
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde el agente ignífugo conteniendo fósforo se selecciona del grupo constituido por derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.
- 25 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, donde el agente ignífugo conteniendo fósforo se selecciona del grupo constituido por bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP), bis-(difenilfosfato) de bisfenol-A (BDP), y fosfato de difenilcresilo (DPK).
12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-1 en la composición se halla en el intervalo del 5 al 35 % en peso, relativo a toda la composición.
- 30 13. Composición según una de las reivindicaciones 2 a 12, donde la proporción del poliuretano termoplástico TPU-2 en la composición se encuentra en el rango del 15 al 65 % en peso, relativo a toda la composición.
14. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, donde la proporción del hidróxido metálico en la composición se halla en el intervalo del 25 al 65 % en peso, relativo a toda la composición.
- 35 15. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, donde la proporción del agente ignífugo conteniendo fósforo se encuentra en el rango del 2 al 20 % en peso, relativo a toda la composición.
16. Empleo de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 15 para la producción de revestimientos de cables.