



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112012030761-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 03/06/2010**

**(45) Data de Concessão: 02/07/2019**

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE TPU LIVRE DE HALOGÊNIO E ARTIGO

**(51) Int.Cl.:** C08L 75/04; C08K 5/521; C08K 3/22.

**(73) Titular(es):** DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

**(72) Inventor(es):** XIANGYANG TAI; GIVEN JING CHEN; YURONG CAO; LI QIANG FAN.

**(86) Pedido PCT:** PCT CN2010073503 de 03/06/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2011/150567 de 08/12/2011

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 03/12/2012

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO DE TPU LIVRE DE HALOGÊNIO E ARTIGO As composições de TPU livres de halogênio compreendem, em porcentagem em peso com base no peso da composição: A. de 1 a 99% de poliuretano termoplástico (TPU), B. de 1 a 50% de tris (2-butoxietil) fosfato (TBEP), C. de 1 a 70% de hidrato metálico, e O. de 1 a 70% de éster de fosfato orgânico que não tris(2-butoxietil)fosfato. Essas composições exibem melhor supressão de fumaça se comparadas com as composições de TPU retardantes de chama de fosfato orgânico convencionais, tais como as baseadas em resorcinol bis(difenil fosfato) (RDP) e bisfenol-A bis (difenil fosfato) (BPADP) na ausência de TBEP.

"COMPOSIÇÃO DE TPU LIVRE DE HALOGÊNIO E ARTIGO"

Histórico da invenção

Campo da Invenção

A invenção refere-se a compósitos de poliuretano termoplástico (TPU). Em um aspecto, a invenção refere-se a compósitos de TPU que são livres de halogênio e retardantes de chama (HFFR), ao passo que, em outro aspecto, a invenção refere-se a compósitos de TPU que são livres de halogênio e retardantes de chama e que compreendem tris(2-butoxiethyl)fosfato (TBEP) ou seu oligômero, um éster de fosfato orgânico e um hidrato metálico.

Descrição do Estado da Técnica Relacionado

Os elastômeros de TPU podem ter uma extensa faixa de flexibilidade. Podem ser fabricados através de uma ampla variedade de métodos, de moldagem por injeção, extrusão a moldagem a sopro. Podem também oferecer benefícios de desempenho em relação à transparência, resistência à abrasão, resistência química e a hidrocarboneto, bem como suporte de carga e resistência à tração. Consequentemente, abrangem muitas aplicações que requeiram retardamento de chama.

Os retardantes de chama tradicionais utilizados em composições de TPU são à base de halogênio, ou seja, contêm bromo, cloro, etc. Porém, devido às constantes preocupações com o meio-ambiente e a segurança, os retardantes de chama livres de halogênio são atualmente preferidos, embora representem um desafio às composições de TPU. Retardantes de chama livres de halogênio convencionais e disponíveis, como por exemplo, os que se baseiam em fosfatos orgânicos, tal como resorcinol bis(difenil fosfato) (RDP) e bisfenol-A bis(difenil fosfato) (BPADP), não produzem uma composição de TPU retardante de chama que exiba boa supressão de fumaça. Uma composição de TPU livre de halogênio exibindo boa supressão de fumaça e retardamento de chama é de contínuo interesse para a indústria de TPU.

Sumário da invenção

Em uma concretização a invenção é uma composição de TPU HFFR compreendendo (A) um TPU, particularmente um poliuretano de poliéter, (B) TBEP ou um oligômero de TBEP, (C) um hidrato metálico, e (D) um éster de fosfato orgânico. Em uma concretização, a composição de TPU HFFR compreende ainda um ou mais aditivos ou cargas tais como agente antigotejamento ("anti-drip"), como, por exemplo, o triglicidil isocianurato (TGIC), um antioxidante, um estabilizante UV, auxiliares de processamento e/ou um óxido metálico, por exemplo, dióxido de titânio.

Em uma concretização, a invenção é uma composição TPU HFFR compreendendo, em porcentagem em peso, com base no peso da composição:

- 15 A. de 1 a 99% de TPU,
- B. de 1 a 50% de TBEP,
- C. de 1 a 70% de hidrato metálico, e
- D. de 1 a 70% de éster de fosfato orgânico.

Em uma concretização, a composição de TPU HFFR compreende ainda, em porcentagem em peso, com base no peso da composição, um ou mais de:

- E. 0,1 a 10% de agente antigotejamento,
- F. 0,1 a 5% de aditivo; e
- G. 0,1 a 10% de carga.

25 Em uma concretização, as composições de TPU HFFR da presente invenção são fabricadas como produtos de isolamento ou outros produtos de revestimento para fios e cabos, ou como várias peças ou componentes para uso na fabricação de automóveis, materiais de edificação e construção, couro artificial, utensílios elétricos, têxteis, móveis e dispositivos para tecnologia de informação. Esses diversos produtos podem ser fabricados através de um ou mais métodos diferentes, incluindo extrusão, espumagem e moldagem.

35 A invenção compreende:

- 1. Uma composição de TPU livre de halogênio, compreendendo, em porcentagem em peso, com base no peso

da composição:

A. de 1 a 99% de poliuretano termoplástico (TPU),

B. de 1 a 50% de tris(2-butoxiethyl)fosfato (TBEP),

C. de 1 a 70% de hidrato metálico, e

5 D. de 1 a 70% de éster de fosfato orgânico que não tris(2-butoxiethyl)fosfato;

sendo que as porcentagens totais de todos os componentes são de 100%.

2. Composição do item 1, em que o TPU é pelo menos um de  
10 poliuretano à base de poliéter e de poliuretano à base de poliéster e está presente em uma quantidade de 15 a 80% em peso.

3. Composição dos itens 1 ou 2, em que o hidrato metálico é pelo menos um de triidróxido de alumínio (ATH) e  
15 hidróxido de magnésio e está presente em uma quantidade de 10 a 60% em peso.

4. Composição de qualquer dos itens 1-3, em que o éster de fosfato orgânico é pelo menos um de resorcinol bis(difenil fosfato) (RDP) e bisfenol-A bis(difenil  
20 fosfato) (BPADP) e está presente em uma quantidade de 5 a 60% em peso.

5. Composição de qualquer um dos itens 1-4, em que o TBEP está presente em uma quantidade de 2 a 30% em peso.

6. Composição de qualquer um dos itens 1-5, compreendendo  
25 ainda pelo menos um de um agente antigotejamento, um antioxidante, estabilizante UV, auxiliar de processamento e carga.

7. Composição de qualquer um dos itens 1-6, em que o agente antigotejamento é triglicidil isocianurato e está  
30 presente em uma quantidade de 0,1 a 10% em peso.

8. Composição de qualquer um dos itens 1-7, compreendendo ainda pelo menos um de etileno acetato de vinila (EVA), polietileno, polipropileno, copolímero de etileno ou propileno e copolímero estirênico em bloco.

35 9. Artigo compreendendo a composição, de acordo com qualquer um dos itens 1-8.

10. Artigo do item 9, na forma de um revestimento de fio

ou cabo.

Descrição detalhada da concretização preferida

Definições

Salvo citação em contrário, implícita do contexto, ou  
5 habitual no estado da técnica, todas as partes e  
porcentagens são baseadas em peso e todos os métodos de  
teste são atualizados a contar da data de depósito do  
presente relatório. Para fins da prática patentária  
10 americana, os conteúdos de qualquer patente, pedido de  
patente ou publicação de patente referenciado, são  
incorporados por referência em sua totalidade (ou sua  
versão americana equivalente é assim incorporada por  
referência) especialmente com respeito à descrição de  
15 definições (na medida em que não forem inconsistentes com  
qualquer definição especificamente citada no presente  
relatório) e conhecimento geral do estado da técnica.  
As faixas numéricas no presente relatório são  
aproximadas, podendo incluir valores fora da faixa, salvo  
indicação em contrário. As faixas numéricas incluem todos  
20 os valores desde e inclusive os valores mínimos e  
máximos, em incrementos de uma unidade, contanto que  
exista um intervalo de pelo menos duas unidades entre  
qualquer valor mínimo e qualquer valor máximo. Como  
exemplo, se uma propriedade composicional, física ou  
25 outra propriedade, tal como, por exemplo, espessura, etc,  
for de 100 a 1.000, então todos os valores individuais,  
tais como 100, 101, 102, etc., e subfaixas, tais como de  
100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., são expressamente  
enumeradas. Para faixas contendo valores inferiores a um  
30 ou contendo números fracionários maiores que um (ex: 1,1,  
1,5, etc.), uma unidade será considerada como 0,0001,  
0,001, 0,01 ou 0,1, conforme apropriado. Para faixas  
contendo números de um só dígito menores que dez (ex: de  
1 a 5), uma unidade é tipicamente considerada como 0,1.  
35 Estes são apenas exemplos do que se pretende  
especificamente, e todas as possíveis combinações de  
valores numéricos entre o valor mais baixo e o mais alto

enumerado, devem ser consideradas como expressamente citadas neste relatório. As faixas numéricas são providas, neste relatório, entre outras coisas, as

5 "Fio" e termos similares significam um filamento simples de metal condutor, como por exemplo, cobre ou alumínio, ou um filamento simples de fibra óptica.

"Cabo" e termos similares significa pelo menos um fio ou fibra óptica no interior de uma bainha, por exemplo, um  
10 revestimento isolante ou uma jaqueta externa protetora. Tipicamente, um cabo consiste de dois ou mais fios ou fibras ópticas ligados entre si, tipicamente em um revestimento isolante comum e/ou jaqueta protetora. Os  
15 fios ou fibras individuais dentro da bainha podem ser nus, encapados ou isolados. Cabos combinados podem conter tanto fios elétricos como fibras ópticas. O cabo, etc., pode ser concebido para aplicações de baixa, média e alta tensão. Concepções típicas de cabo são ilustradas nas  
20 patentes americanas Nos. 5.246.783, 6.496.629 e 6.714.707.

"Composição" e termos similares significam uma mistura ou blenda de dois ou mais componentes.

O termo "polímero" (e termos similares) é um composto macromolecular preparado reagindo-se (ou seja,  
25 polimerizando-se) monômeros de tipo igual ou diferente.

"Polímero" inclui homopolímeros e interpolímeros.

"Interpolímero" significa um polímero preparado através da polimerização de pelo menos dois monômeros diferentes. Esse termo genérico inclui copolímeros, geralmente  
30 empregados para se referir a polímeros preparados com dois monômeros diferentes, e polímeros preparados com mais de dois monômeros diferentes, como por exemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

"Livre de halogênio" e termos similares significa que as  
35 composições da presente invenção são livres ou substancialmente livres de halogênio, ou seja, contém menos de 2000 mg/kg de halogênio, medido através de

cromatografia iônica (IC) ou método analítico similar. Um teor de halogênio menor que essa quantidade é considerado irrelevante em relação à eficácia de muitos produtos, por exemplo, um revestimento de fio ou cabo, fabricado com as

5 composições da presente invenção.

Poliuretano Termoplástico (TPU)

O poliuretano termoplástico usado na prática da presente invenção é o produto de reação de um poliisocianato (tipicamente um diisocianato), um ou mais diol(óis)

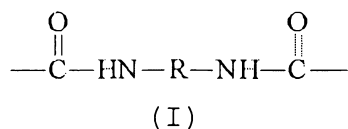
10 poliméricos, e opcionalmente um ou mais extensor(es) de cadeia difuncional (ais). "Termoplástico", conforme aqui utilizado, descreve um polímero que (1) tem a capacidade de ser estirado para além de seu comprimento original e de encolher até atingir substancialmente seu comprimento

15 original, quando liberado, e (2) amolece quando exposto ao calor e retorna substancialmente à sua condição original quando resfriado à temperatura ambiente.

O TPU pode ser preparado através de métodos de pré-polímero, quase-pré-polímero ou processo de etapa única

20 ("one-shot"). O isocianato forma um segmento duro no TPU e pode ser um isocianato aromático, alifático ou cicloalifático e combinações de dois ou mais desses compostos. Um exemplo não restritivo de uma unidade estrutural derivada de um diisocianato (OCN-R-NCO) é

25 representado pela fórmula (I):



onde R é grupo alquilenos, cicloalquilenos ou arilenos. Exemplos representativos desses diisocianatos podem ser encontrados em USP 4.385.133, 4.522.975 e 5.167.899.

30 Exemplos não restritivos de diisocianatos preferidos incluem 4,4'-di-isocianatodifenil-1-metano, diisocianato de p-fenileno, 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, 1,4-diisocianato-ciclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-

35 dimetil-4,4'-bifenila, 4,4'-diisocianato-

diciclohexilmetano, diisocianato de 2,4-tolueno e 4,4'-di-isocianato-difenilmetano.

O diol polimérico forma segmentos moles no TPU resultante. O diol polimérico pode ter um peso molecular (médio numérico) na faixa, por exemplo, de 200 a 10.000 g/mol. Pode-se empregar mais de um diol polimérico. Exemplos não restritivos de dióis poliméricos apropriados incluem poliéter dióis (produzindo "TPU de poliéter"); poliéster dióis (produzindo "TPU de poliéster"); policarbonatos com terminação hidroxil (produzindo um TPU de policarbonato); polibutadienos com terminação hidroxil; copolímeros de polibutadieno-acrilonitrila com terminação hidroxil; copolímeros de dialquil siloxano com terminação hidroxil e óxidos de alquilenos, tais como óxido de etileno, óxido de propileno; dióis de óleo natural e qualquer combinação dos mesmos. Um ou mais dos dióis poliméricos anteriormente citados podem ser misturados com um poliéter com terminação amina e/ou um copolímero de polibutadieno-acrilonitrila com terminação amino.

O extensor de cadeia difuncional pode ser dióis alifáticos de cadeia linear ou ramificada tendo de 2 a 10 átomos de carbono, inclusive, na cadeia. Exemplos de tais dióis são o etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol e similares; 1,4-ciclohexanodimetanol; hidroquinobis- (hidroxietil) éter; ciclohexilenodiol (1,4-, 1,3- e 1,2-isômeros), isopropilideno-bis(ciclohexanodiol); dietileno glicol, dipropileno glicol, etanolamina, N-metil-dietanolamina e similares; e misturas de qualquer um dos acima mencionados. Conforme observado anteriormente, em alguns casos, proporções menores (inferiores a cerca de 20 por cento equivalentes) do extensor difuncional podem ser substituídas com extensores trifuncionais sem prejudicar a termoplasticidade do TPU resultante; exemplos ilustrativos de tais extensores são o glicerol, trimetilolpropano e similares.

O extensor de cadeia é incorporado ao poliuretano em quantidades determinadas pela seleção dos componentes reagentes específicos, das quantidades desejadas dos segmentos duros e moles, e do índice suficiente para  
5 prover boas propriedades mecânicas, tais como módulo e resistência ao rasgo. As composições de poliuretano podem conter, por exemplo, de 2 a 25, preferivelmente de 3 a 20 e mais preferivelmente de 4 a 18% em peso, do componente extensor de cadeia.

10 Opcionalmente, pequenas quantidades de compostos com funcionalidade monohidroxi ou com funcionalidade monoamino, frequentemente designados "interruptores de cadeia" podem ser usados para controlar o peso molecular. Exemplos ilustrativos de tais interruptores de cadeia são  
15 os propanóis, butanóis, pentanóis e hexanóis. Quando utilizados, os interruptores de cadeia estão tipicamente presentes em quantidades menores de 0,1 a 2 por cento em peso de toda a mistura de reação levando à composição de poliuretano.

20 As proporções equivalentes de diol polimérico para dito extensor pode variar consideravelmente, dependendo da dureza desejada para o produto de TPU. Em geral, as proporções equivalentes enquadram-se na respectiva faixa de cerca de 1:1 a cerca de 1:20, preferivelmente de cerca  
25 de 1:2 a cerca de 1:10. Ao mesmo tempo, a relação total de equivalentes de isocianato para equivalentes de materiais contendo hidrogênio ativo está na faixa de 0,90:1 a 1,10:1 e preferivelmente 0,95:1 a 1,05:1.

Em uma concretização, o TPU é pelo menos um de  
30 poliuretano à base de poliéter ou à base de poliéster. As composições de TPU baseadas em poliuretano à base de poliéter são preferidas.

Exemplos não restritivos de TPUs adequados incluem os elastômeros de poliuretano termoplástico PELLETHANE™ da  
35 Lubrizol Corporation; poliuretanos termoplásticos ESTANE™, poliuretanos termoplásticos TECOFLEX™, poliuretanos termoplásticos CARBOTHANE™, poliuretanos

termoplásticos TECOPHILIC™, poliuretanos termoplásticos TECOPLAST™ e poliuretanos termoplásticos TECOTHANE™, todos da Noveon; poliuretanos termoplásticos ELASTOLLAN™ e outros poliuretanos termoplásticos da BASF; e  
5 poliuretanos termoplásticos comerciais da Bayer, Huntsman, Lubrizol Corporation e Merquinsa.

O componente TPU das composições da presente invenção pode compreender um ou mais poliuretanos termoplásticos e, opcionalmente, incluem um ou mais polímeros  
10 termoplásticos livres de halogênio adicionais, inclusive, embora não restritos a etileno acetato de vinila (EVA), polietileno, polipropileno, copolímero de etileno ou propileno, copolímero estirênico em bloco, e similares. Esses outros polímeros podem ser dispersados de forma  
15 descontínua ou co-contínua com a fase de resina de TPU da composição.

Se presentes, então os outros polímeros estão tipicamente presentes em uma quantidade de 0,1 a 50, mais tipicamente de 0,1 a 15 e ainda mais tipicamente de 0,1 a 10% em  
20 peso, com base no peso combinado do componente TPU e de outros polímeros.

O TPU tipicamente compreende pelo menos 1, mais tipicamente pelo menos 15 e ainda mais preferivelmente pelo menos 25 por cento em peso (% em peso) da composição  
25 de TPU livre de halogênio. O TPU tipicamente compreende não mais que 99, mais tipicamente não mais que 80 e ainda mais tipicamente não mais que 65% em peso da composição de TPU livre de halogênio.

Tris(2-butoxietil)fosfato (TBEP)

30 O TBEP é um aditivo retardante de chama não inflamável de baixa viscosidade e baixa acidez, de cor clara e com ponto de ebulição elevado conhecido para uso em espuma de poliuretano e poliisocianurato flexível e rígida, resinas poliéster insaturadas, cloreto de polivinila, adesivos,  
35 elastômeros, acetato de celulose, nitrocelulose, resinas epóxi, e outras resinas. O TBEP pode existir na forma de molécula simples ou de oligômero, ou seja, um material do

tipo polimérico tendo apenas algumas unidades de repetição. A forma oligomérica de TBEP geralmente possui uma média de duas ou mais unidades de éster de fosfato e/ou fosfonato por molécula.

5 O TBEP tipicamente compreende pelo menos 1, mais tipicamente pelo menos 2 e ainda mais tipicamente pelo menos 3% em peso da composição de TPU livre de halogênio. O TBEP tipicamente compreende não mais que 50, mais tipicamente não mais que 30 e ainda mais tipicamente não  
10 mais que 15 por cento em peso da composição de TPU livre de halogênio.

#### Hidrato Metálico

Os hidratos metálicos apropriados para uso na prática da presente invenção incluem, embora não se restrinjam a  
15 triidróxido de alumínio (também conhecido como ATH ou triidrato de alumínio) e hidróxido de magnésio (também conhecido como diidróxido de magnésio). O hidrato metálico pode ser sintético ou natural, e pode ser usado isoladamente ou em combinação com um outro e/ou outros  
20 retardantes de chama inorgânicos, como por exemplo carbonato de cálcio, sílica, etc., tipicamente em pequenas quantidades.

O hidrato metálico tipicamente compreende pelo menos 1, mais tipicamente pelo menos 10 e ainda mais tipicamente  
25 pelo menos 20 por cento em peso da composição de TPU livre de halogênio. O hidrato metálico tipicamente compreende não mais que 70, mais tipicamente não mais que 60, e ainda mais tipicamente não mais que 55% em peso da composição de TPU livre de halogênio.

#### 30 Éster de Fosfato Orgânico

Os ésteres de fosfato orgânico úteis na prática da presente invenção incluem tanto os ésteres de fosfato aromático como alifático e seus polímeros. Exemplos de retardantes de chama de éster de fosfato alifático  
35 incluem trimetil fosfato, tributil fosfato, tri(2-etilhexil)fosfato, tributoxietyl fosfato, monoisodecyl fosfato, e fosfato ácido de 2-acrilóiloxietila. Exemplos

de ésteres de fosfato aromático incluem trixilênil fosfato, tris(fenilfenil)fosfato, trinaftil fosfato, cresildifenil fosfato, xilenildifenil fosfato e difenil-2-metacrilóiloxietil fosfato. Exemplos de bis(fosfato

5 ésteres) aromáticos incluem resorcinol bis(difenil fosfato) (RDP), resorcinol bis(dixilênil fosfato), resorcinol bis(dicresilfosfato), hidroquinona bis(dixilênil fosfato), bisfenol-A bis(difenil fosfato) (BPADP) e tetracis(2,6-dimetilfenil)1,3-fenileno

10 bifosfato. Esses ésteres de fosfato podem ser usados isoladamente ou em combinação entre si. Ésteres de fosfato orgânico preferidos incluem RDP e BPADP.

O éster de fosfato orgânico tipicamente compreende pelo menos 1, mais tipicamente pelo menos 5 e ainda mais

15 tipicamente pelo menos 10% em peso da composição de TPU livre de halogênio. O éster de fosfato orgânico tipicamente compreende não mais que 70, mais tipicamente não mais que 60 e ainda mais tipicamente não mais que 20% em peso da composição de TPU livre de halogênio.

#### 20 Agente Antigotejamento

Em uma concretização, a composição de TPU livre de halogênio da invenção compreende ainda um agente antigotejamento. Exemplos incluem, sem restrição, um ou

25 mais triglicidil isocianurato, resina novolaca epoxidada, e resinas à base de fluoro, tais como politetrafluoroetileno, copolímeros de tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno, resinas de carbono fluorado de tetrafluoroetileno e perfluoroalquilviniléter, polivinilideno fluoreto e similares.

30 Se presente, o agente antigotejamento tipicamente compreende pelo menos 0,1, mais tipicamente pelo menos 0,2, e ainda mais tipicamente pelo menos 0,4% em peso da composição de TPU livre de halogênio. Se presente, o agente antigotejamento tipicamente compreende não mais

35 que 10, mais tipicamente não mais que 8, e ainda mais tipicamente não mais que 5% em peso da composição de TPU livre de halogênio.

### Aditivos e Cargas

As composições de TPU livres de halogênio da presente invenção podem, opcionalmente, também conter aditivos e/ou cargas. Aditivos representativos incluem, embora não se restrinjam a antioxidantes, auxiliares de processamento, corantes, estabilizantes ultravioleta (inclusive absorventes UV), agentes antiestáticos, agentes nucleantes, agentes deslizantes, plastificantes, lubrificantes, agentes de controle de viscosidade, promotores de pega, agentes antibloqueio, surfactantes, óleos expansores, varredores de ácido, e desativadores de metal. Se presentes, esses aditivos são tipicamente usados na forma e quantidades convencionais, como por exemplo, de 0,01% em peso ou menos a 10% em peso ou mais, com base no peso total da composição.

Cargas representativas incluem, embora não se restrinjam aos vários óxidos metálicos, como por exemplo, dióxido de titânio; carbonatos metálicos tais como carbonato de magnésio e carbonato de cálcio; sulfetos e sulfatos metálicos tais como dissulfeto de molibdênio e sulfato de bário; boratos metálicos tais como borato de bário, borato de meta-bário, borato de zinco e borato de meta-zinco; anidrido metálico tal como anidrido de alumínio; argila, tal como diatomita, caolim e montmorilonita; huntita; celite; amianto; minerais moídos e litopona. Se presente, essas cargas são tipicamente usadas na forma e quantidades convencionais, com por exemplo, de 5% em peso ou menos a 50% em peso ou mais com base no peso da composição.

Estabilizantes de luz UV apropriados incluem estabilizantes de luz de amina impedida (HALS) e aditivos de absorvente de luz UV (UVA). HALS representativos que podem ser usados nas composições incluem, embora não se restrinjam a TINUVIN XT 850, TINUVIN 622, TINUVIN® 770, TINUVIN® 144, SANDUVOR® PR-31 e Chimassorb 119 FL. O TINUVIN® 770 é bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebacato, tem um peso molecular de cerca de

480 gramas/mol e é fornecido pela Ciba, Inc. (agora parte da BASF) e possui dois grupos amina secundária. O TINUVIN®144 é bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-2-n-butyl-2-(3,5-di-ter-butyl-4-hidroxibenzil)malonato, tem um peso molecular de cerca de 685 gramas/mol, contém aminas terciárias, e é também fornecido pela Ciba. SANDUVOR® PR-31 é ácido propanodióico, [(4-metoxifenil)-metileno]-bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)éster, tem um peso molecular de cerca de 529 gramas/mol, contém aminas terciárias, e é fornecido pela Clariant Chemicals (India) Ltd. Chimassorb 119 FL ou Chimassorb 119 é 10% em peso de polímero de dimetil succinato com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoetanol e 90% em peso de N,N''-[1,2-etanodiilbis[[[4,6-bis[butyl(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-traizin-2-il]imino]-3,1-propanodiil]]bis[N''-dibutyl-N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)]-1, é fornecido pela Ciba Inc. Aditivos de absorvente UV (UVA) representativos incluem os tipos benzotriazólicos tais como Tinuvin 326 e Tinuvin 328 da Ciba, Inc. Misturas de aditivos HALS e UVA são também eficazes. Exemplos de antioxidantes incluem, embora não se restrinjam a fenóis impedidos, tais como tetrakis[metileno(3,5-di-ter-butyl-4-hidroxi)hidrocinamato]metano; bis[(beta-(3,5-diter-butyl-4-hidroxibenzil)-metilcarboxietil)]sulfeto, 4,4'-tiobis(2-metil-6-ter-butylfenol), 4,4'-tiobis(2-ter-butyl-5-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-ter-butylfenol) e tiodietileno bis(3,5-di-ter-butyl-4-hidroxi)hidrocinamato; fosfitos e fosfonitos, tais como tris(2,4-di-ter-butylfenil)fosfito e di-ter-butylfenilfosfonito; compostos tio tais como dilauriltiodipropionato, dimiristiltiodipropionato e diesteariltiodipropionato; vários siloxanos; 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina polimerizada, n,n'-bis(1,4-dimetilpentil-p-fenilenodiamina), difenilaminas alquiladas, 4,4'-bis(alfa,alfa-

dimetilbenzil)difenilamina, difenil-p-fenilenodiamina, di-aril-p-fenilenodiaminas mistas, e outros degradantes ou estabilizantes de amina impedida. Antioxidantes podem ser usadas em quantidades, por exemplo, de 0,1 a 5% em

5 peso com base no peso da composição.

Exemplos de auxiliares de processamento incluem, embora não se restrinjam a sais metálicos de ácidos carboxílicos, tais como estearato de zinco ou estearato de cálcio; ácidos graxos tais como ácido esteárico, ácido

10 oleico e ácido erúcido; amidas graxas tais como estearamida, oleamida, erucamida ou N,N'-etileno bis-estearamida; cera de polietileno; cera de polietileno oxidado; polímeros de óxido de etileno; copolímeros de óxido de etileno e de óxido de propileno; ceras vegetais,

15 ceras de petróleo; surfactantes não-iônicos; fluidos de silicone e polissiloxanos.

#### Formulação/Fabricação

A formulação das composições pode ser efetuada através de meios padrão conhecidos no estado da técnica. Exemplos de

20 equipamento de formulação são os misturadores internos de batelada, tal como o misturador interno Banbury ou o Bolling. Alternativamente, pode-se utilizar os misturadores de rosca simples ou de dupla rosca contínuos, tal como o misturador contínuo Farrel<sup>TM</sup>, um

25 misturador (extrusora) de dupla rosca Werner and Pfleiderer ou uma extrusora amassadeira contínua Buss<sup>TM</sup>. O tipo de misturador utilizado e suas condições de operação afetam as propriedades da composição, tais como viscosidade, resistividade volumétrica e lisura da

30 superfície extrudada.

A temperatura de formulação do TPU com os retardantes de chama e pacotes de aditivo opcionais é tipicamente de 120 a 220°C, mais tipicamente de 160 a 200°C. Os vários componentes da composição final podem ser adicionados e

35 formulados entre si em qualquer ordem, ou simultaneamente, embora tipicamente o TPU seja primeiramente formulado com um ou mais retardantes de

chama antes de ser combinado com os aditivos.

Em algumas concretizações, os aditivos são adicionados como um lote padrão pré-misturado. Tais lotes padrão são comumente formados dispersando-se os aditivos, seja  
5 separadamente ou juntamente com uma pequena quantidade do TPU ou, se o TPU for usado em combinação com outra resina, por exemplo, um polietileno ou polipropileno, com uma pequena quantidade da outra resina. Os lotes padrão são convenientemente formados através de métodos de  
10 formulação sob fusão.

#### Artigos Manufaturados

Em uma concretização, a composição de TPU livre de halogênio da presente invenção pode ser aplicada na forma de um revestimento de cabo, por exemplo como uma bainha  
15 ou camada isolante, em quantidades conhecidas e através de métodos também conhecidos (por exemplo, com os equipamentos e métodos descritos nas patentes americanas 5.246.783 e 4.144.202). Tipicamente, a composição polimérica é preparada em um reator-extrusora equipado  
20 com uma matriz para revestimento de cabos e após os componentes da composição serem formulados, a composição é extrudada sobre o cabo à medida que este é estirado pela matriz. A bainha é então tipicamente submetida a um período de cura que ocorre a temperaturas que vão de  
25 ambiente até abaixo do ponto de fusão da composição, até que o artigo atinja o grau desejado de reticulação. A cura pode ter início no reator-extrusora.

Outros artigos manufaturados que podem ser preparados com as composições poliméricas da presente invenção,  
30 particularmente sob alta pressão e/ou sob condições de umidade elevada incluem fibras, fitas, folhas, cintas, pelotas, tubos, cabos, protetores contra intempéries, vedações, gaxetas, espumas, calçados e meios de ventilação. Esses artigos podem ser fabricados utilizando  
35 equipamentos e técnicas conhecidas.

As composições de TPU da presente invenção exibem desempenho satisfatório de resistência à chama sem o uso

de retardantes de chama halogenados, eliminando assim os problemas com meio ambiente e saúde, relacionados com a combustão das composições. As composições de TPU da presente invenção também exibem melhor supressão de fumaça, em comparação com composições de TPU retardantes de chama de fosfato orgânico convencionais, tais como os baseados em RDP ou BPADP na ausência de TBEP.

5 A invenção é descrita mais detalhadamente através dos exemplos a seguir. Salvo citação em contrário, todas as partes e porcentagens são em peso.

#### Concretizações específicas

##### Materiais

Os TPUs utilizados nestes exemplos é um de PELLETHANE™ 2103-90 AE e ESTANE™58219, ambos poliuretanos termoplásticos de poliéter da Lubrizol Advanced Materials. Antes do uso, as amostras de TPU são pré-secadas a 90°C por pelo menos 4 horas sob vácuo. O TBEP é adquirido da Zhangjiagang Shunchang Chemical. FYROFLEX®RDP é adquirido da Supresta. BPADP é obtido da Adeka Palmarole com o nome de ADK STAB FP600, e é usado conforme recebido. O triidrato de alumínio H42M é obtido da Showa Kako, e é pré-secado a 100°C por 6 horas sob vácuo.

DEN438, uma novolaca epoxidada livre de solvente com um peso equivalente de epóxido de 176-181 e fornecida pela The Dow Chemical Company, é usada como agente antigotejamento. O TGIC da FangRuiDa e AD-001 (politetrafluoroetileno em resina de copolímero de estireno/acrilonitrila) da Ciba Specialty Chemicals, são usados como agentes antigotejamento. Os antioxidantes incluem IRGANOX® 168 e 1010 e IRGAFOS® 126 e ND1024, todos da Ciba Specialty Chemicals. O estabilizante UV é TINUVIN 866 também da Ciba Specialty Chemicals. O lote padrão de corante é da Clariant, e o dióxido de titânio é R103 da DuPont.

##### Ensaio

1. Simulação Interna VW-1

É preparada uma tira de fio para o ensaio simulado VW-1 através de moldagem por compressão. Um condutor de cobre simples com 0,5mm de diâmetro é colocado no centro de cada entalhe. A temperatura da prensa quente é ajustada em 185°C. O tempo de pré-aquecimento é de cerca de 3 minutos seguido de 2 minutos para prensagem a 13 MPa. A placa é resfriada à temperatura ambiente e cortada em tiras (203 mm por 2,5 mm por 2 mm) com um condutor de cobre simples no centro. O corpo de prova é recozido a 23 +/- 2°C e 50 +/- 2% umidade relativa por pelo menos 24 horas antes do ensaio de retardante de chama (FR).

O ensaio simulado VW-1 FR é conduzido na câmara UL-94. O corpo de prova é suspenso num gancho com o eixo geométrico longitudinal vertical aplicando-se uma carga de 50 gramas em sua extremidade inferior. Um sinalizador de papel (2 x 0,5 cm) é fixado no topo do fio. A distância da parte inferior da chama (ponto mais alto do oráculo da chama) até a parte inferior do sinalizador é de 18 cm. A chama é aplicada continuamente por 45 segundos. Após o tempo de chama (AFT), a extensão do fio não chamuscada (UCL) e a porcentagem da área de sinalização não chamuscada (sinalizador não chamuscado) são registrados durante e após a combustão. Quatro ou cinco corpos de prova são testados para cada amostra. Qualquer um dos resultados fenomênicos a seguir descritos resulta em um escore de "não aprovado":

1. O algodão sob o corpo de prova pegou fogo;
2. O sinalizador queimou;
3. Gotejamento com a chama.

#### 2. Ensaio de Calorímetro de Cone

Esse ensaio é conduzido com um FTT 2000 da Fire Testing Technology (FTT), de acordo com ISO 5660-2:2002 (ASTM E-1354). Placas (100 mm x 100 mm x 3,2 mm) são usadas no ensaio com um fluxo térmico de 35 kW/m<sup>2</sup>. A taxa de fluxo nominal do duto foi de 24 l/s. O intervalo de amostragem é de 5 segundos com um intervalo de 25 mm.

Formulação

As composições relatadas na Tabela 1 são preparadas num Haake laboratorial da Thermo Scientific com RHEOMIX™ 600 OS. O sistema de acionamento é o HAAKE POLYLAB DRIVE RHEODRIVE 7. A temperatura de mistura é ajustada em  
5 170°C.

A 30 revoluções por minuto (rpm) de velocidade do rotor do misturador (com rotor tipo cilindro), o TPU é adicionado ao recipiente de mistura e misturado por 2 minutos até atingir um estado de fusão homogêneo. TBEP,  
10 hidrato metálico, éster de fosfato, agente antigotejamento e aditivos são uniformemente pré-misturados e adicionados ao recipiente de mistura. O processo de alimentação leva aproximadamente 2 minutos, seguido de cinco minutos de mistura a 70 rpm. Após  
15 mistura, o compósito é removido do recipiente de mistura e resfriado naturalmente à temperatura ambiente.

#### Composições de Teste

A composição de TPU do Exemplo Comparativo 1 compreende éster de fosfato orgânico (RDP) e hidrato metálico, mas  
20 sem TBEP. O Exemplo Comparativo 2 compreende um hidrato metálico e TBEP, porém sem éster de fosfato orgânico. Os Exemplos Inventivos 1 e 2 compreende todos os três componentes de retardante de chama, ou seja, éster de fosfato orgânico, TBEP e hidrato metálico.

25

TABELA 1  
Composições de Teste e Densidade de Fumaça no Estágio de  
Formulação

Componente		Ex.Comp.1 (% peso)	Ex.Comp.2 (% peso)	Ex.Inv.1 (% peso)	Ex.Inv.2 (% peso)
PELLETHANE 2103-90AE		33,6	33,6	33,6	33,6
TGIC		3,7	3,7	3,7	3,7
ATH		42	42	42	42
RDP		14		2	10
TBEP			14	12	4
AD-001		0,06	0,06	0,06	0,06
Irganox 1010		0,6	0,6	0,6	0,6
Irgafos 126		0,18	0,18	0,18	0,18
Irgafos MD1024		0,1	0,1	0,1	0,1
Tinuvin 866		0,9	0,9	0,9	0,9
TiO <sub>2</sub>		4,6	4,6	4,6	4,6
Total		99,74	99,74	99,74	99,74
Simul. VW-1 aprov/total		3/3	3/5	3/3	3/3
AFT (seg)	Amostra 1	0	34	2	0
	Amostra 2	2	23	0	1
	Amostra 3	3	0	5	4
	Amostra 4		0		
	Amostra 5		36		
UCL (cm)	Amostra 1	11	0	9	12
	Amostra 2	10	4	12	9
	Amostra 3	9,5	10,5	8	10
	Amostra 4		3		
	Amostra 5		0		
Situação sinalizador (%)	Amostra 1	100	0	100	100
	Amostra 2	100	95	100	100
	Amostra 3	100	100	100	100
	Amostra 4		95		
	Amostra 5		0		
T p/ queimar sinalizador (seg)	Amostra 1	n.a	57	n.a	n.a
	Amostra 2	n.a	n.a	n.a	n.a
	Amostra 3	n.a	n.a	n.a	n.a
	Amostra 4		n.a		
	Amostra 5		55		
SEA (m <sup>2</sup> /kg) de CC		478,48	242,44	296,98	336,86

Nota: zeros (0) na Tabela 1 significam que o ensaio não foi realizado nessas amostras.

Exemplos Inventivos 1 e 2 são compósitos de TPU à base de ATH/RDP/TBEP. Os resultados mostram que os Exemplos  
5 Inventivos 1 e 2 passaram nos ensaios simulados VW-1 robustamente. Além disso, os resultados na área de extinção específica (SEA) do ensaio com o calorímetro de cone (CC) também mostram que os Exemplos Inventivos 1 e 2 apresentam uma SEA muito mais baixa (296,9 m<sup>2</sup>/g e 336,8  
10 m<sup>2</sup>/g, respectivamente) se comparados com o Exemplo Comparativo 1 (478,4 m<sup>2</sup>/g). As composições da presente invenção exibem um efeito de supressão de fumaça muito melhor do que o de uma formulação comparativa sem TBEP. Os resultados também mostram que o aumento da carga de  
15 TBEP conseqüentemente reduz a SEA. O Exemplo Comparativo 2 é um compósito TPU à base de ATH/TBEP sem RDP. Embora o presente exemplo mostre SEA muito baixa (242,4 m<sup>2</sup>/g), ele não passou no ensaio VW-1.

Formulação em Extrusora de Dupla Rosca e Ensaio em Cabo  
20 Novolaca epoxidada é pré-misturada nos fosfatos líquidos (BPADP e/ou TBEP). Então, em um misturador de alta velocidade de 50 litros, todas as cargas (ATH, TiO<sub>2</sub>) e os aditivos (agente antigotejamento, antioxidantes, etc.) são adicionados e misturados a 1800 rpm por mais 1  
25 minuto. As blendas pré-misturadas são então removidas para a próxima operação.

As blendas pré-misturadas e a resina TPU são então extrudadas em uma extrusora de dupla rosca com uma temperatura de barril a 190°C, um diâmetro de rosca de 40  
30 mm e um L/D a 38,6, com uma saída de aproximadamente 60 kg/h. Finalmente, as pelotas são obtidas e secadas a menos de 120°C por 6 horas.

As composições, conforme descritas acima, são então testadas conforme consta da Tabela 2. Todos os dados  
35 reportados baseiam-se em cabos inteiros com um diâmetro externo de 6,8 mm. Os compostos de TPU são para material de jaquetamento e a camada isolante aqui utilizada é

DFDA1648 da The Dow Chemical Company. Especificamente, o ensaio de densidade de fumaça é realizado de acordo com EN50268-2 e a aprovação neste ensaio significa que o valor de densidade de fumaça (transparência) é superior a 60%.

O pacote de retardante de chama do Exemplo Comparativo 3 compreende BPADP e ATH, porém sem TBEP. O pacote de retardante de chama dos Exemplos Inventivos 3-5 compreende BPADP, ATH e TBEP.

TABELA 2

Composições de Teste, Densidade de Fumaça e Propriedades Mecânicas no Estágio de Extrusora de Dupla Rosca

Formulação	Ex.Comp. 3(% peso)	Ex.Inv.3 (% peso)	Ex.Inv.4 (% peso)	Ex.Inv.5 (% peso)
ESTANE®58219 TPU	29,92	29,19	29,92	35,43
Lote padrão de corante	2,00	2,00	2,00	2,00
ADK STAB FP-600 (BDP)	6,5	5,5	3,5	3
TBEP	0,00	2,00	3,00	3,50
DEN 431	0,50	0,50	0,50	0,50
Showa Denka ATH	50,00	50,00	50,00	45,00
AD-001	0,06	0,06	0,06	0,06
168	0,09	0,09	0,09	0,09
Irganox 1010	0,55	0,53	0,55	0,52
TiO <sub>2</sub> R103	9,33	9,11	9,33	8,90
UV 866	1,05	1,02	1,05	1,0
Soma	100,00	100,00	100,00	100,00
Desempenho				
Densidade fumaça, EN50268-2	55,50%	59,50%	65,90%	65,30%
VW-1 (aprov/total)	3/3	3/3	3/3	3/3
Resist.tração/MPa	8,77	9,8	8,8	8,09
Alongamento por tração/%	155	152	110	188
Resistência tração envelhecimento, 80°C 168h/MPa	12,28	12,05	10,91	9,63
Along.por tração envelhecimento, 80°C 168h/%	144	150	120	177
Deformação por aquecimento, 80°C 4h/%	<5	<5	<5	<5

Conforme mostra a Tabela 2, o desempenho de densidade de fumaça melhora quando 2% em peso de TBEP é adicionado

(Exemplo Inventivo 3 versus Exemplo Comparativo 3). O desempenho de densidade de fumaça também melhora, sendo aprovado pelos critérios (<60%) juntamente com o incremento na dosagem de TBEP (Exemplos Inventivos 4 e 5). Porém, o alongamento por tração do Exemplo Inventivo 5 cai significativamente. Esse problema pode ser resolvido reduzindo a carga de ATH e ajustando-se simultaneamente o teor de BPADP e TBEP (Exemplo Inventivo 5). Assim, o Exemplo Inventivo 5 mostra bom desempenho de densidade de fumaça e propriedades mecânicas balanceadas. O desempenho de retardante de chama é muito robusto e passa no teste VW-1 para todas as formulações da Tabela 2.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com certos detalhes através da descrição acima das concretizações preferidas, tais detalhes têm a finalidade principal de ilustração da invenção. Muitas variações e modificações podem ser feitas por um habilitado na técnica sem fugir do espírito e escopo da invenção, conforme descrito nas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de TPU livre de halogênio, caracterizada pelo fato de compreender, em porcentagem em peso, com base no peso da composição:
- 5 A. de 1 a 99% de poliuretano termoplástico (TPU),  
B. de 1 a 50% de tris(2-butoxiethyl)fosfato (TBEP),  
C. de 1 a 70% de hidrato metálico, e  
D. de 1 a 70% de éster de fosfato orgânico que não tris(2-butoxiethyl)fosfato;
- 10 sendo que as porcentagens totais de todos os componentes são de 100%.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o TPU ser pelo menos um de poliuretano à base de poliéter e poliuretano à base de poliéster e estar presente em uma quantidade de 15 a 80% em peso.
- 15
3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o hidrato metálico ser pelo menos um de triidróxido de alumínio (ATH) e hidróxido de magnésio e estar presente em uma quantidade de 10 a 60% em peso.
- 20
4. Composição, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o éster de fosfato orgânico ser pelo menos um de resorcinol bis(difenil fosfato) (RDP) e bisfenol-A bis(difenil fosfato) (BPADP) e estar presente em uma quantidade de 5 a 60% em peso.
- 25
5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o TBEP estar presente em uma quantidade de 2 a 30% em peso.
- 30
6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um de um agente antigotejamento, um antioxidante, estabilizante UV, auxiliar de processamento e carga.
- 35
7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o agente antigotejamento ser triglicidil isocianurato e estar presente em uma quantidade de 0,1 a 10% em peso.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um de etileno acetato de vinila (EVA), polietileno, polipropileno, copolímero de etileno ou propileno e  
5 copolímero estirênico em bloco.
9. Artigo, caracterizado pelo fato de compreender a composição conforme definida na reivindicação 1.
10. Artigo, conforme definido na reivindicação 9, caracterizado pelo fato de estar na forma de um  
10 revestimento de fio ou cabo.