

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 665**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03755045 .6**

96 Fecha de presentación: **21.05.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1511786**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Poliuretano termoplástico con poco gas de combustión al quemarse**

30 Prioridad:
29.05.2002 DE 10224340

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
HACKL, Christa;
LEBERFINGER, Marcus y
SCHOLZ, Günter

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 381 665 T3

DESCRIPCIÓN

Poliuretano termoplástico con poco gas de combustión al quemarse

La invención se refiere a un poliuretano termoplástico resistente a la llama que al quemarse presenta una baja formación de gas de combustión y contiene un agente ignífugo en una cantidad que según la prueba de combustión vertical UL94 V de los Underwriters Laboratories para el poliuretano termoplástico logra la evaluación V2, V1 o V0.

Poliuretanos termoplásticos (en lo sucesivo denominados TPU) son materiales parcialmente cristalinos y pertenecen a la clase de los elastómeros termoplásticos. Se caracterizan por buenas propiedades de combinación, como baja abrasión y buena resistencia ante productos químicos. En general TPU es combustible de modo que para lograr un efecto inhibitor de llama es indispensable la adición de agentes ignífugos. Usualmente se usan compuestos halogenados en combinación con derivados de antimonio. Además, de una manera creciente, se usan agentes ignífugos libres de halógenos, principalmente a base de compuestos de nitrógeno y de fósforo.

EP-A-617 079 describe el uso de derivados de melamina en combinación con fosfatos orgánicos o fosfonatos para la preparación de TPU resistente a la llama. Los TPU divulgados como preferidos en el documento son de hecho ventajosos respecto de la resistencia a la llama, aunque se forman gases de combustión indeseados al quemar estos materiales. Una disminución de gas de combustión durante la combustión de TPU es deseable principalmente como consecuencia de una armonización europea de los procedimientos de prueba pertinentes.

EP-A-508 702 divulga TPU inhibidos para producir llama compuestos de a) MDI, b) poli(tetrametileno-adiapato)glicol, c) 1,4-butandiol y d) melamina con un contenido de menos de 50 % en peso, respecto del peso total del TPU, que contiene melamina como inhibidor de llama y se prueba como V0 según el ensayo de combustión vertical UL-94.

El objetivo de la invención era, por lo tanto, proporcionar poliuretanos termoplásticos que son resistentes a la llama y despiden poco gas de combustión durante la combustión y de esta manera satisfacen los procedimientos de ensayo pertinentes.

El objetivo se logró mediante poliuretanos termoplásticos que por un lado contienen agentes ignífugos, por otro lado no tienen, o tienen pero muy bajas cantidades de grupos de hidrocarburos aromáticos. De manera sorprendente se ha encontrado que un alto contenido de compuestos aromáticos en los poliuretanos o en los aditivos conducen a una gran formación de gas de combustión.

Por lo tanto, el objeto de la invención es un poliuretano termoplástico, resistente a la llama, preparado por reacción de

a) Poliisocianatos sin grupos aromáticos con

b) Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato y

c) agentes extensores de cadena,

d) agentes ignífugos,

e) opcionalmente catalizadores

f) opcionalmente aditivos,

en cuyo caso los agentes ignífugos (d) se usan en una cantidad que alcanza la evaluación V2, V1 o V0 según el ensayo de combustión vertical UL94 de los Underwriters Laboratories y en cuyo caso los componentes b) a f) tienen un contenido de compuestos con grupos de hidrocarburos aromáticos de menos de 5 % en peso, respecto del peso total del poliuretano termoplástico, y a un método para su preparación.

También es objeto de la invención el uso de los poliuretanos termoplásticos de la invención para la preparación de poliuretanos termoplásticos que se queman con baja emanación de gas de combustión, los cuales tienen, según el Índice de fumée de acuerdo con NF-F16-101, una densidad de formación de humo máxima (D_m) de 300 y un grado de oscurecimiento de ambiente después de 4 minutos (VOF-4) de 650.

Por grupos de hidrocarburo aromático en el contexto de esta solicitud se entienden compuestos de hidrocarburos cíclicos o fragmentos estructurales de hidrocarburo cíclico de compuestos que tienen un sistema conjugado de π -electrones con $(4n + 2)$ - π -electrones, en cuyo caso n significa un número natural. Preferiblemente n tiene un significado igual a 1. De esta manera puede tratarse tanto de ciclos aislados como también de ciclos condensados.

Ejemplos de compuestos que contienen estos grupos de hidrocarburos aromáticos son benceno, tolueno o trifenilfosfato. Los heteroaromáticos como, por ejemplo, furano, tiofeno, melamina o piridina no están incluidos bajo el término 'grupos de hidrocarburos aromáticos'.

Los componentes (b) a (f) de los poliuretanos termoplásticos según la invención tienen un contenido de compuestos que contienen grupos de hidrocarburos aromáticos de menos de 5 % en peso, respecto del peso total de los poliuretanos termoplásticos. Los componentes (b) a (f) de los poliuretanos termoplásticos de la invención tienen preferiblemente un contenido de compuestos, que contienen grupos de hidrocarburos aromáticos por debajo de 2 % en peso, más preferible por debajo de 1 % en peso, particularmente preferible por debajo de 0,1 % en peso, respecto del peso total de los poliuretanos termoplásticos. Principalmente para la preparación de los poliuretanos termoplásticos de la invención no se usan componentes (b) a (f) que contienen grupos de hidrocarburos aromáticos.

Sobre los TPUs de la invención y los componentes de su composición (a) a (f) puede describirse en particular lo siguiente:

a) Como poliisocianatos orgánicos se toman en consideración poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, preferible diisocianatos. En particular pueden mencionarse, a manera de ejemplo: diisocianatos alifáticos, como hexametilendiisocianato-1,6, 2-metilpentametilendiisocianato-1,5 o diisocianatos cicloalifáticos, como isoforondiisocianato o 1,4-ciclohexandiisocianato o H12-MDI. En tal caso como poliisocianato a) se usan poliisocianatos sin grupos aromáticos. Particularmente se prefiere usar hexametilendiisocianato. De esto resulta que los componentes (a) a (f) de los poliuretanos termoplásticos de la invención tienen un contenido de compuestos, los cuales contienen grupos de hidrocarburos aromáticos, de menos de 5 % en peso, muy preferible por debajo de 2 % en peso, particularmente preferible por debajo de 1 % en peso, principalmente por debajo de 0,1 % en peso, respecto del peso total de los poliuretanos termoplásticos. En una forma de realización extremadamente preferida ninguno de los componentes a) a f) contiene grupos de hidrocarburos aromáticos. Los diisocianatos usados preferiblemente pueden reemplazarse en cantidades inferiores, por ejemplo en cantidades de hasta 3 % en peso, respecto del diisocianato orgánico, por un poliisocianato trifuncional o de mayor funcionalidad, en cuyo caso, sin embargo, su cantidad debe restringirse de tal manera que se obtengan todavía poliuretanos procesables de manera termoplástica. Una gran cantidad mayor de isocianatos de este tipo, más que bifuncionales, se compensa convenientemente por el uso conjunto de compuesto menos que bifuncionales con átomos de hidrógeno reactivos, de tal modo que se impide una reticulación química excesiva del poliuretano.

b) Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato en general se usan compuestos de polihidroxilo con altos pesos moleculares entre 500 a 8000. Son adecuados, por ejemplo, polieterpolioles y poliesterpolioles, preferible polieterdioles y poliesterdioles. Se emplea, por ejemplo, polibutadiendiol, con el cual también se logran buenos resultados en la preparación de TPU que pueden reticularse. Además, también se consideran otros polímeros que contienen grupos hidroxilo con grupos éter o éter en la cadena polimérica, por ejemplo poliacetales, como polioximetilenos, y ante todo formales hidroinsolubles, por ejemplo polibutandiolformal y polihexandiolformal, y policarbonatos, principalmente aquellos de difenilcarbonato y hexandiol-1,6, preparados mediante transesterificación. Los compuestos de polihidroxilo deben ser al menos preponderantemente lineales y, en el sentido de la reacción de isocianato, deben constituirse esencialmente bifuncionales. Los compuestos polihidroxilo mencionados pueden aplicarse como compuestos individuales o en forma de mezclas. Los polieterpolioles pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo con hidróxidos de metal alcalino, como hidróxido de sodio o de potasio, o alcóxidos de metal alcalino como catalizadores y adicionando al menos una molécula iniciadora que contiene enlazados 2 a 3, preferentemente 2, átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis como catalizadores de uno o varios óxidos de alquilo con 2 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquilo. Además, como polieteroles pueden usarse los llamados polieteroles poco insaturados. Por polioles poco insaturados, en el contexto de esta invención, se entienden principalmente polieteralcoholes con un contenido de compuestos insaturados de menos de 0,02 meg/g, preferiblemente de menos de 0,01 meg/g. Polieteralcoholes de este tipo se preparan la mayoría de las veces mediante adición de óxidos de alquileo, principalmente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos, a los iniciadores arriba descritos en presencia de catalizadores de alta actividad. Catalizadores altamente activos son, por ejemplo, hidróxido de cesio o catalizadores de cianuro de multimetálico, preferible catalizadores de cianuro metálico doble, también denominados catalizadores DMC. Un catalizador DMC empleado con frecuencia es el hexaciano cobaltato de cinc. Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno y principalmente preferible óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo pueden usarse individualmente, alternamente en forma sucesiva o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se consideran, por ejemplo, agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico y/o ácido glutárico, alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, N-alquilalcanolaminas, N-alquildialcanolaminas, como por ejemplo N-metil- y N-etil-dietanolamina y alcoholes preferentemente bi-hídricos que opcionalmente contienen enlazados puentes de éter, como por ejemplo etandiol, propandiol-1,2 y -1,3, butandiol-1,4, o dietilenglicol. Las moléculas iniciadoras pueden emplearse individualmente o como mezclas. Preferentemente se usan polieteroles, a base de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno, en los cuales más del 50 %, preferentemente 60 a 80 % de los grupos OH son grupos hidroxilo primarios y en los cuales por lo menos una parte del óxido de etileno está dispuesto como

- bloque ubicado al extremo. Principalmente y de manera preferente, también son adecuados los productos de polimerización que contienen grupos hidroxilo del tetrahidrofurano. Los poliéteroles esencialmente lineales poseen usualmente pesos moleculares promedio en número de 500 a 8000, preferentemente 600 a 6000 y principalmente 800 a 3500 g/mol, en cuyo caso los polioxitetrametilen-glicoles tienen preferiblemente pesos moleculares de 500 a 2800. Pueden aplicarse tanto individualmente como también en forma de mezclas entre sí. Poliesterpolioides adecuados, preferible poliesterdioles, pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos con 2 hasta 12, preferentemente 4 a 6, átomos de carbono y de dioles. Como ácidos dicarboxílicos se consideran, por ejemplo: ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebáico, y ácidos dicarboxílicos aromáticos como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse individualmente o como mezclas, por ejemplo en forma de una mezcla de ácido succínico, glutárico y adípico. Para la preparación de los poliesteroles, opcionalmente puede ser ventajoso usar, en lugar de los ácidos dicarboxílicos, los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, como mono- o diésteres de ácido dicarboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en el residuo de alcohol, anhídridos de ácido dicarboxílico o dicloruros de ácido dicarboxílico. Ejemplos de dioles son glicoles con 2 a 10, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, como etilenglicol, dietilenglicol, butandiol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, decandiol-1,10, 2,2-dimetilpropandiol-1,3, propandiol-1,3 y dipropilenglicol. De acuerdo con las propiedades deseadas pueden usarse los dioles solos u opcionalmente en mezclas entre sí. Además son adecuados los ésteres del ácido carbónico con los dioles mencionados, principalmente aquellos con 4 a 6 átomos de carbono, como butandiol-1,4 y/o hexandiol-1,6; productos de condensación de ácidos ω -hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico, y preferentemente productos de polimerización de lactonas, por ejemplo opcionalmente ω -caprolactona sustituida. Como poliesterdioles preferentemente se usan etandiolpoliadipatos, 1,4-butandiol-poliadipatos, etandiol-1,4-butandiol-poliadipatos, 1,6-hexandiol-neopentilglicol-poliadipatos, 1,6-hexandiol-1,4-butandiol-poliadipatos y policaprolactonas. Los poliesterdioles poseen por lo regular pesos moleculares promedio en número de 500 a 6000, preferentemente de 800 a 3500 g/mol.
- En una forma preferida de realización, como componente (b) se emplea un poliesterol a base de un adipato de alquilenglicol, en cuyo caso el residuo de alquileo tiene 2 a 6 átomos de carbono. El empleo de adipatos de alquilenglicol, principalmente con un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de carbono, hace posible que para alcanzar la resistencia a la llama deseada (clasificación V2, V1 en el ensayo de combustión vertical UL94 de los Underwriters Laboratories) tengan que usarse solo bajas cantidades de, o preferiblemente que no se usen, agentes ignífugos (d).
- Como agentes extensores de cadena con pesos moleculares en general de 60 a 399, preferentemente 65 a 300, se toman en consideración preferentemente dioles alifáticos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente con 2, 4 o 6 átomos de carbono, como por ejemplo etandiol, hexandiol-1,6, dietilenglicol, dipropilenglicol y principalmente butandiol-1,4. Sin embargo, también son adecuados los diésteres del ácido tereftálico con glicoles con 2 a 4 átomos de carbono, así como politetrametilenglicoles con pesos moleculares de 162 a 378.
- Para ajustar la dureza de los TPUs, los componentes estructurales (b) y (c) pueden variar en proporciones molares relativamente amplias. Han mostrado buenos resultados las proporciones molares del componente (b) a la totalidad de los agentes extensores de cadena a emplearse (c) de 10 : 1 hasta 1 : 10, principalmente de 1 : 1 hasta 1 : 4, en cuyo caso la dureza de los TPU se incrementa a medida que aumenta el contenido de (c).
- d) En la presente invención pueden usarse agentes ignífugos halogenados, o preferiblemente libres de halógeno, como componente (d). El agente ignífugo empleado puede seleccionarse de tal manera que los componentes b) hasta f) tengan un contenido de compuestos con grupos de hidrocarburos aromáticos por debajo de 5 % en peso respecto del peso total de los componentes b) hasta f). Por consiguiente se prefiere el empleo de agentes ignífugos que no tienen grupos de hidrocarburos aromáticos.
- En calidad de agentes ignífugos halogenados pueden emplearse una gran cantidad de compuestos fluorados o preferiblemente clorados o bromados. Un agente ignífugo efectivo es, por ejemplo, polietileno clorado, opcionalmente con óxido de antimonio (III) en calidad de sinergista y/o borato de cinc. Para mejorar el efecto ignífugo también puede adicionarse al TPU una serie de otros óxidos de metal, como por ejemplo ZnO, B₂O₃, Fe₂O₃, CaO. Politetrafluoretileno y ácido silícico en proporciones muy bajas son adecuados para reducir la tendencia al escurrimiento.
- Como agentes ignífugos libres de halógeno son adecuados, además, por ejemplo, trihidrato de aluminio e hidrato de magnesio para TPU's con particularmente bajo punto de fusión, también se prefieren los triésteres del ácido fosfórico como los fosfatos de trialquilo. Particularmente se prefieren ésteres de ácido fosfórico oligoméricos o ésteres de ácido fosfónico y también fosfatos cíclicos que se derivan del pentaeritritol o neopentilglicol. Estos ésteres de ácido fosfórico pueden emplearse solos o en mezclas entre sí o en mezclas con ésteres de ácido fosfónico.
- Sin embargo, usualmente se emplean ésteres de ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfónico. En una combinación ignífuga particularmente adecuada para el TPU se emplean los ésteres de ácido fosfórico y/o ésteres de ácido fosfónico en mezclas junto con uno o varios derivados de melamina. En tal caso, entonces la proporción de peso del fosfato y el fosfonato al derivado de melamina se encuentra preferentemente en el rango de 5:1 hasta 1:5. Como

derivados de melamina en tal caso se consideran preferentemente cianurato de melamina, fosfato de melamina, borato de melamina, particularmente preferible cianurato de melamina. En una forma de realización particularmente preferida se usan derivados de melamina sin adición de ésteres de ácido fosfórico como agentes ignífugos (d). Principalmente se usa cianurato de melamina como único agente ignífugo (d). Los agentes ignífugos se adicionan en una cantidad que es suficiente para que el poliuretano termoplástico de la invención sea tan resistente a la llama que alcance la valoración V2, V1 o V0 de acuerdo con el ensayo de combustión vertical UL94 de los Underwriters Laboratories. Preferiblemente se emplea tanto agente ignífugo para lograr la valoración V1 o V0, particularmente preferible V0 según UL94. La cantidad necesaria de agente ignífugo depende de los componentes usados (a) hasta (c) y (e) y (f). Usualmente, en general, al TPU se adiciona una cantidad de 0,1 a 60 % en peso de agente ignífugo (c), preferible de 1 a 40 % en peso y particularmente preferible de 5 a 25 % en peso, respecto del peso total del TPU estabilizado. En una forma de realización preferida, como componente ignífugo (d) se emplea cianurato de melamina en una cantidad de 0,1 a 60 % en peso, particularmente 5 a 40 % en peso, principalmente 15 a 25 % en peso.

e) Catalizadores adecuados (e), que aceleran principalmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c), son las aminas terciarias usuales y conocidas del estado de la técnica, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares, así como principalmente compuestos metálicos orgánicos como titanatos, compuestos de hierro como, por ejemplo, acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño como, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como diacetato de estaño dibutilo, dilaurato de estaño dibutilo o similares. Los catalizadores se emplean usualmente en cantidades de 0,0001 hasta 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del componente (b).

f) Para la preparación de los poliuretanos de la invención pueden adicionarse opcionalmente adyuvantes y/o aditivos (f). Estos son conocidos generalmente del estado de la técnica. Pueden nombrarse, por ejemplo, agentes lubricantes, inhibidores, estabilizantes frente a la hidrólisis, a la luz, al calor o al descoloramiento, colorantes, pigmentos, agentes de carga inorgánicos y/u orgánicos y agentes de refuerzo. Estos adyuvantes y/o aditivos pueden incorporarse a los componentes estructurales o a la mezcla de reacción para la preparación de los TPU. Según otra variante del método estos adyuvantes y/o aditivos (f) pueden mezclarse con el TPU y a continuación fundirse o incorporarse directamente a la fusión.

Además de los componentes mencionados a), b) y c), y opcionalmente d) a f), también pueden emplearse reguladores de cadena, usualmente con un peso molecular de 31 a 499. Tales reguladores de cadena son compuestos que solo tienen un grupo reactivo frente a los isocianatos, como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales reguladores de cadena puede ajustarse de manera dirigida la conducta de flujo, principalmente en el caso de TPUs. Los reguladores de cadena pueden emplearse en general en una cantidad de 0 a 5, preferible de 0,1 a 1 partes en peso, respecto de 100 partes en peso del componente b) y se incluyen según la definición bajo el componente c).

Los TPUs de la invención se preparan mediante la reacción de

a) Poliisocianatos sin grupos aromáticos con

b) Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato y

c) agentes extensores de cadena,

d) agentes ignífugos,

e) opcionalmente catalizadores

f) opcionalmente aditivos,

en cuyo caso los agentes ignífugos (d) se usan en una cantidad tal que se logre la valoración V2, V1 o V0 según el ensayo de combustión vertical UL94 de los Underwriters Laboratories y en cuyo caso los componentes b) a f) tienen un contenido de compuestos con grupos de hidrocarburos aromáticos por debajo de 5 % en peso, respecto del peso total de los poliuretanos termoplásticos.

La reacción puede efectuarse con los índices usuales, preferible con un índice de 60 a 120, particularmente preferible con un índice de 80 a 110. El índice se define por la relación entre todos los grupos isocianato del componente (a), empleados en la reacción, y los grupos reactivos frente a los isocianatos, es decir los hidrógenos activos de los componentes (b) y (c). Con un índice de 100, para un grupo isocianato del componente (a) existe un átomo de hidrógeno activo; es decir, una función reactiva frente a los isocianatos, de los componentes (b) y (c). Con índices por encima de 100 se encuentran más grupos isocianato que grupos OH.

La preparación de los TPU puede efectuarse según los métodos conocidos de manera continua, por ejemplo con extrusoras de reacción o el método de cinta según one-shot (una sola vez) o el método del prepolímero, o discontinuamente según el proceso de prepolímero conocido. En estos métodos pueden mezclarse entre sí, sucesivamente o simultáneamente, los componentes (a), (b), (c) que intervienen en la reacción y opcionalmente (d) a (f), en este último caso la reacción inicia inmediatamente.

En el caso de la extrusora los componentes estructurales (a), (b), (c) así como opcionalmente (d) a (f) se introducen individualmente o como mezcla a la extrusora, por ejemplo a temperaturas de 100 a 280°C, preferentemente 140 a 250°C, y se hacen reaccionar. El TPU obtenido se extruye, se refrigera y se granula.

Después de la síntesis el TPU puede modificarse opcionalmente mediante procesamiento en una extrusora. Mediante este procesamiento el TPU puede modificarse, por ejemplo, en su índice de fusión o su forma de granulación en correspondencia con los requisitos.

Los componentes (d) a (f) pueden dosificarse durante la síntesis o el procesamiento del TPU. También pueden prepararse los concentrados que contienen los componentes (d) a (f) y dosificarse al TPU durante el procesamiento.

La adición de los aditivos se efectúa preferiblemente en una extrusora de procesamiento, preferentemente con el método de doble tornillo, en cuyo caso el TPU se dosifica como granulado, luego se funde y en el transcurso de la extrusión se realiza la adición de los aditivos. La fusión se descarga en forma de cordón, se refrigera y el mismo a continuación se granula en un proceso continuo o se corta inmediatamente después de la salida de la boquilla mediante una granulación (peletización) bajo agua o granulación de anillo de agua. Los agentes ignífugos (d) pueden adicionarse, sin embargo, opcionalmente ya durante la síntesis sobre el aparato de cinta o en la extrusora de reacción.

Los poliuretanos termoplásticos de la invención se queman con baja formación de humo. Para verificar los gases de combustión generados durante la combustión se encuentran disponibles diferentes métodos.

El ensayo de la densidad de gas de combustión puede efectuarse en la cámara de densidad de humo NBS de acuerdo con la ASTM E 662-79. Se mide la debilitación de un rayo de luz por el humo que se recoge en la cámara de prueba. El humo se forma durante la pirolisis del cuerpo de prueba. El resultado se expresa como densidad óptica específica.

La DIN E 53436/53437 también es comúnmente usada. En tal caso, el plástico a ensayar se descompone térmicamente en un tubo de cuarzo mediante un horno anular y la medición de densidad de humo se efectúa en el dispositivo de medición según DIN 53437.

La determinación del Índice de fumée según NF-F16-101 con la curva de densidad de gas de combustión según NF X 10-702 es un ensayo exigido con frecuencia porque en tal caso puede efectuarse aquí la evaluación con respecto a la máxima densidad de humo y a la toxicidad de los gases de combustión. Al determinar la curva de densidad de humo, se indica entre otras cosas la máxima densidad de humo (Dm) y el grado de oscurecimiento ambiental después de 4 minutos (VOF-4), los cuales permiten una evaluación de la formación de humareda.

Los poliuretanos termoplásticos de la invención desarrollan solo poco gas de combustión al quemarse. Preferiblemente, al determinar el Índice de fumée según NF-F16-101 con la curva de densidad de gas de combustión según NF X 10-702, se forma una densidad de humo máxima (Dm) de menos de 300, más preferiblemente de menos de 250, aún más preferible de menos de 200, particularmente preferible de menos de 150 y principalmente de menos de 110. Además, al quemarse el TPU de la invención durante la determinación del Índice de fumée según NF-F16-101 con la curva de densidad de gas de combustión según NF X 10-702 se muestra preferiblemente un grado de oscurecimiento ambiental después de 4 minutos (VOF-4) de menos de 650, más preferiblemente de menos de 450, aún más preferible de menos de 300, particularmente preferible de menos de 200 y principalmente de menos de 150.

El procesamiento de los TPUs de la invención que usualmente se presentan en forma de granulado o en forma de polvo, para producir artículos moldeados por inyección o por extrusión, por ejemplo láminas, piezas moldeadas, rodillos, fibras, revestimientos en automóviles, mangueras, conectores de cables, fuelles de pliegues, cables de arrastre, revestimientos de cables, juntas, correas o elementos de amortiguamiento, se efectúa según métodos usuales como, por ejemplo moldeamiento por inyección o extrusión. Artículos de inyección o de extrusión de este tipo también pueden estar compuestos de composiciones que contienen TPU de la invención y al menos otro material sintético termoplástico, particularmente una poliolefina, poliéster, poliéter, estireno o copolímero de estireno, polioximetileno.

Los poliuretanos termoplásticos de la invención y las piezas moldeadas descritas arriba que contienen los TPUs de la invención pueden emplearse de manera variada, por ejemplo en medios de transporte, artículos eléctricos y

5 máquinas. Ejemplos de medios de transporte adecuados son automóviles, por ejemplo coches para transporte de personas o camiones para transporte de carga, vehículos sobre carriles, aviones o barcos. Ejemplos de artículos eléctricos son los aparatos electrodomésticos, televisores, equipos de sonido, grabadoras de video, ordenadores y accesorios, impresoras y accesorios, copiadoras y accesorios, escáneres y accesorios, armarios de aparatos de mando y equipos de control. Ejemplos de máquinas con máquinas emparadoras, robots, máquinas que levantan virutas, máquinas herramientas, máquinas de moldeamiento por inyección, extrusoras, calandrias, máquinas de soplado de láminas, máquinas de CAD, fresadoras, troqueladoras, prensas, tornos, máquinas de construcción, por ejemplo excavadoras, cargadoras con ruedas, grúas, aparatos de transporte, camiones volquetes industriales, máquinas clasificadoras, cintas de producción, equipos de inspección de procesos y estaciones de control de proceso.

La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

15 Un TPU se preparó en un método one-shot (de una vez) en el laboratorio. Se emplearon 1,0 mol de PTHF 1000 (poli-tetrahidrofurano con peso molecular 1000), 2,4 mol de 4,4'-difenilmetandiisocianato y 1,4 mol de 1,4-butandiol como extensores de cadena. El PTHF se calentó previamente a 70°C, se adicionó el 1,4-butandiol y a una temperatura de 65°C se adicionó a la mezcla el diisocianato. Después de alcanzar una temperatura de 110°C la mezcla se vertió sobre una mesa caliente en un molde de teflón y después de 10 minutos se introdujo a un armario de calentamiento y se mantuvo por 15 horas a 80°C. Después de mantenerse a esa temperatura el material se molió, se secó y se prepararon placas moldeadas por inyección.

Ejemplo 2

25 Un TPU se preparó en un método de one-shot en el laboratorio. Se emplearon 1,0 mol de PTHF 1000, 2,4 mol de hexametildiisocianato y 1,4 mol de 1,4-butandiol como extensor de cadena. El PTHF se calentó a 805C, se adicionó el 1,4-butandiol y a una temperatura de 755C se adicionó a la mezcla el diisocianato. Como catalizador se empleó octoato de estaño II. Después de alcanzar una temperatura de 1105C la mezcla se vertió a una mesa caliente en un molde de teflón y después de 10 minutos se introdujo en un armario de calentamiento y se mantuvo por 15 horas a 805C. Después de mantenerse a esa temperatura el material se molió, se secó y se prepararon placas moldeadas por inyección.

Ejemplos 3, 4 y 6

30 La síntesis se efectuó como se indica en el Ejemplo 1. Una cantidad de agentes ignífugos indicada en la tabla 1 se adicionó al polieterol PTHF y se calentó a la temperatura de inicio.

Ejemplo 5

La síntesis se efectuó como se indica en el Ejemplo II. Una cantidad de agentes ignífugos indicada en la tabla 1 se adicionó al polieterol PTHF y se calentó a la temperatura de inicio.

35 Las muestras obtenidas en los ejemplos 1 a 6 se sometieron a un ensayo de densidad de gas de combustión según NF-F16-101 (Index de Fumeé). Los resultados se listan en la tabla 1. En la tabla 1 todos los datos se refieren a partes en peso. En el caso del ensayo de combustión según UL94 V "-" significa no aprobado.

Tabla 1

	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. 5	Ej. comp. 6
TPU aromático	100		80	80		90
TPU alifático		100			90	
Fosfato de difenilcresilo			20			

(continuación)

	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. 5	Ej. comp. 6
Fosfato de tributilo				20	10	10
Dm máxima densidad de humo	97	70	685	260	100	200
VOF-4 grado de oscurecimiento ambiental después de 4 min	190	20	1360	605	125	420
Ensayo de combustión según UL94	-	-	V2	V2	V2	V2

- 5 Los ejemplos 1 y 2 muestran la comparación entre TPU aromático y TPU alifático sin adición de un agente ignífugo. En estos ambos ejemplos se alcanza de hecho la combustión baja en gases de combustión que se desea, aunque no la resistencia a la llama deseada (ensayo de combustión según UL 94 V no aprobado.)

Los ejemplos 3 y 4 muestran la comparación entre agentes ignífugos aromáticos y alifáticos en TPU a base de isocianatos aromáticos. El ejemplo 3 no se encuentra en el rango reivindicado y no satisface la combustión deseada con baja formación de humo.

- 10 Los ejemplos 5 y 6 muestran la comparación entre un TPU a base de un isocianato alifático o de un isocianato aromático usando un agente ignífugo aromático. Puede reconocerse que el empleo de agentes ignífugos alifáticos y de isocianatos alifáticos es particularmente preferido.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano termoplástico resistente a la llama preparado mediante reacción de
 - a) Poliisocianatos sin grupos aromáticos con
 - b) Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato y
 - 5 c) agentes extensores de cadena,
 - d) agentes ignífugos,
 - e) opcionalmente catalizadores
 - f) opcionalmente aditivos,
- 10 en cuyo caso se usan agentes ignífugos (d) en una cantidad que logra la evaluación V2, V1 o V0 según el ensayo de combustión vertical UL94 de los Underwriters Laboratories y en cuyo caso los componentes b) a f) tienen un contenido de compuestos con grupos de hidrocarburos aromáticos por debajo de 5 % en peso, respecto del peso total del poliuretano termoplástico.
2. Poliuretano termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente ignífugo d) está contenido en una cantidad de 5 a 50 % en peso, respecto del peso total del poliuretano termoplástico.
- 15 3. Poliuretano termoplástico según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente (b) se usa un poliesterol a base de un adipato de alquilenglicol.
4. Método para la preparación de poliuretanos termoplásticos resistentes a la llama por medio de la reacción de
 - a) Poliisocianatos sin grupos aromáticos con
 - b) Compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente al isocianato y
 - 20 c) agentes extensores de cadena,
 - d) agentes ignífugos,
 - e) opcionalmente catalizadores
 - f) opcionalmente aditivos,
- 25 en cuyo caso se usan agentes ignífugos (d) en una cantidad que se logra la evaluación V2, V1 o V0 según el ensayo de combustión vertical UL94 de los Underwriters Laboratories y en cuyo caso los componentes b) a f) tienen un contenido de compuestos con grupos de hidrocarburos aromáticos por debajo de 5 % en peso respecto del peso total de los poliuretanos termoplásticos.
5. Uso de poliuretanos termoplásticos resistentes a la llama según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la producción de poliuretanos termoplásticos que se queman con baja emisión de gases de combustión.
- 30 6. Uso de poliuretanos termoplásticos según la reivindicación 5 para la preparación de poliuretanos termoplásticos que se queman con baja emisión de gases de combustión que según el Índice de fume de acuerdo con NF-F16-101 tienen una densidad de humo máxima (Dm) de menos de 300 y un grado de oscurecimiento ambiental máximo después de 4 minutos (VOF-4) de menos de 650.
- 35 7. Uso de poliuretanos termoplásticos según la reivindicación 5 o 6 para la producción de láminas, partes moldeadas, rodillos, fibras, revestimientos en automóviles, mangueras, conexiones de cables, fuelles con pliegues, cables de arrastre, revestimientos de cables, juntas, correas o elementos de amortiguación.