

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 140**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/5419** (2006.01)

**C08L 75/04** (2006.01)

**H01B 7/295** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10723019 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2440608**

54 Título: **Composición termoplástica retardadora de la llama**

30 Prioridad:

**08.06.2009 EP 09162174**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.10.2013**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)  
500 Huntsman Way  
Salt Lake City, UT 84108, US**

72 Inventor/es:

**VANHALLE, ANJA;  
VERBEKE, HUGO y  
MEYNEN, SANDRA MARIE LOUISE**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

**ES 2 426 140 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición termoplástica retardadora de la llama.

5 Esta invención se refiere a composiciones termoplásticas retardadoras de la llama que comprenden al menos un polímero de poliuretano termoplástico (TPU), útiles para aplicaciones en las que es deseable un comportamiento retardador de la llama, tal como aplicaciones de hilo y cable, película soplada, aplicaciones de moldeo y similares.

10 El poliuretano termoplásticamente procesable (que se denominará TPU a continuación) es un material que ha demostrado ser satisfactorio como material de cubierta en la industria de cables debido a sus excelentes propiedades. El material es sumamente resistente a la abrasión, tiene alta estabilidad térmica y puede hacerse resistente a la llama para auto-extinguirse añadiendo determinados materiales. Las cubiertas de cable hechas de poliuretano muestran resistencia al corte, al rasgado inicial y a la propagación de rasgaduras. Además, el poliuretano es, o puede formularse para ser, resistente al ozono, los microbios, el aceite y la radiación de alta energía. Los  
15 cables equipados con una cubierta de poliuretano son extremadamente flexibles y puede soportar altos números de ciclos de flexión sobre radios estrechos.

Sin embargo, el TPU tiene una característica principalmente no deseada porque forma una masa fundida relativamente delgada a temperaturas elevadas. En caso de fuego, esto tiene el efecto que el material líquido se  
20 elimina por goteo y por tanto se expone el alma del cable. A temperaturas extremadamente altas, los materiales añadidos para mejorar la resistencia a la llama son con frecuencia inadecuados, y el material caliente o que está quemándose gotea y, en algunas circunstancias, enciende otro material, provocando de ese modo una rápida expansión del fuego.

25 El documento DE 3444500 da a conocer un cable difícilmente inflamable en el que al menos la capa externa de la cubierta de cable consiste en poliuretano total o parcialmente reticulado por irradiación. El poliuretano reticulado forma una envuelta cerrada, resistente a la llama, que no gotea bajo la acción de las llamas y por tanto no permite posteriormente que las capas subyacentes en la estructura de cable se fundan en la llama. Sin embargo, la desventaja es que la reticulación por irradiación es una etapa de procedimiento separada y los sistemas de  
30 reticulación por irradiación se someten a requisitos particularmente altos, lo que aumenta los costes de producción. Una desventaja adicional es que el poliuretano reticulado no puede reciclarse y es caro de eliminar.

El documento US 2002/0072554 describe una mezcla de polímero resistente a la llama, particularmente para la cubierta de cables y conductores, que comprende poliuretano, cargas y aditivos y de 1 a 10, preferiblemente de 3 a  
35 7 partes de polisiloxano, que contiene grupos metacrilato y/o epoxi funcionales, por 100 partes en peso del poliuretano resistente a la llama. Esta mezcla de polímero puede procesarse termoplásticamente y no gotea en caso de fuego. Sin embargo, añadir polisiloxano en las cantidades descritas en el documento US 2002/0072554 tiene un efecto negativo sobre las propiedades ignífugas de la mezcla de polímero.

40 Un objeto de la presente invención es proporcionar una mezcla de polímero resistente a la llama, que pueda procesarse termoplásticamente, no gotee en caso de fuego y tenga una propiedad de retardo de la llama excelente.

Otro objeto de la presente invención es preparar una composición de TPU que pueda usarse como aislante de cable o como camisa en una estructura de hilo y cable y que pase la prueba de fuego de la norma UL VW-1 (UL 1581).  
45

Éstos y otros objetos se logran proporcionando una composición termoplástica que comprende al menos un polímero de poliuretano termoplástico (TPU) y al menos un agente ignífugo junto con polisiloxano modificado en una cantidad del 0,25 al 0,75% en peso, y lo más preferiblemente del 0,3 al 0,75% o incluso del 0,5 al 0,75% en peso.

50 El polisiloxano usado en la presente invención se modifica mediante la introducción, preferiblemente en el extremo de la estructura principal, de grupos funcionales tales como vinilo, metacrilato y/o epoxi. Preferiblemente se modifica el polisiloxano, preferiblemente poldimetilsiloxano (PDMS), con grupos vinilo que están presentes preferiblemente en una razón de 1 grupo vinilo por de 250 a 10000 grupos siloxano. Normalmente el peso molecular de la estructura principal de polisiloxano se encuentra entre 200000 y 600000, con una preferencia por el extremo superior del  
55 intervalo de peso molecular con el fin de obtener beneficios adicionales tales como menos o ninguna migración, menos deslizamiento de husillo, desmoldeo mejorado, menor coeficiente de fricción, menores problemas de impresión y pintura y una gama más amplia de capacidades de comportamiento. El polisiloxano modificado tiene

preferiblemente una viscosidad superior a 30000 cPs; preferiblemente es incluso sólido.

5 Los ejemplos de polisiloxanos modificados, adecuados, disponibles comercialmente para su uso en la presente invención incluyen de Dow Coming: Sylgard 184, Silastic T-2 y DC 3-4939; de Gelest Inc.: DMS-V31S15, DMS-V46, DMS-V35, DMS-V35R, DMS-V33, DMS-V52, DMS-V31, DMS-V25R, DMS-V41 y DMS-V42; de Wacker: Genioplast Pellets S, Genioplast S-L5,4 y PA 445503 VP; de ABCR GmbH: AB129589, AB109359, AB109362, AB109360, AB128873, AB109361, AB109358, AB146372, AB127688, AB252404, AB127688, AB116650 y AB109409; de Andisil: Nanocone VN, Nanocone XP, polímero Andisil VDM 500, Andisil VS 6, VS 1000, VS 2000, VS 4000, VS 5000, VS 10000, VS 20000, VS 65000, VS 80000, VS 100000, VS 165000, Andiform C100, Andiform C106, Andiform C300, Andiform C1000 y Andiform C1300; de Silicones Inc.: XP-540A y XP-540B.

Se requiere una cantidad mínima de este polisiloxano modificado para evitar el goteo pero usar una cantidad superior al 1% en peso hace que se deteriore la propiedad de retardo de la llama.

15 En caso de fuego, la composición termoplástica según la invención forma una capa de corteza, que impide que gotee el material fundido, que está quemándose. Esta corteza tiene propiedades de aislamiento térmico, que impiden el calentamiento acelerado del material bajo la acción de las llamas.

20 La composición termoplástica contiene además retardadores de la llama convencionales conocidos en la técnica tales como melamina, fosfato de melamina, polifosfato de melamina, cianurato de melamina, borato de melamina, otros derivados de melamina, fosfatos orgánicos tales como fosfatos de triarilo, alcoholes polihidroxilados tales como pentaeritritol y dipentaeritritol, fosfonatos orgánicos, sales de ácidos fosfínicos ((di)fosfinatos) y mezclas de los mismos. Algunas mezclas proporcionaran un efecto sinérgico tal como se describe en la técnica anterior. También pueden usarse cargas minerales como agentes ignífugos; entonces se necesita generalmente una cantidad superior de agente ignífugo. Los ejemplos de tales agentes ignífugos minerales incluyen hidróxidos tales como hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio e hidróxido de zinc.

30 La cantidad total de retardador de la llama usada en la composición termoplástica es generalmente de desde el 2 hasta el 70% en peso, preferiblemente desde el 10 hasta 60% en peso. Según una realización de la invención se usa una mezcla de retardadores de la llama, conteniendo dicha mezcla fosfinatos (por ejemplo fosfinato de aluminio, fosfinato de calcio, fosfinato de zinc), agentes sinérgicos que contienen nitrógeno (por ejemplo cianurato de melamina, benzoguanamina, isocianurato de tris(hidroxiethyl), alantoína, glicolurilo, cianurato de urea, diciandiamida, guanidina) y compuestos de fósforo-nitrógeno (por ejemplo polifosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de dimelamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melam, polifosfato de melón, polifosfato de melem), tal como se describe en el documento EP 1568731 incorporado en el presente documento como referencia. Una mezcla particularmente preferida contiene del 15 al 80% en peso de una sal (di)fosfínica y del 10 al 75% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso de un agente sinérgico que contiene nitrógeno y del 10 al 75% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso de un retardador a la llama de fósforo/nitrógeno.

40 En una realización preferida la composición termoplástica también comprende cargas minerales no ignífugas tales como determinados óxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, óxido-hidróxidos mixtos, carbonatos óxido-hidróxidos, hidróxido-silicatos o hidróxido-boratos o una mezcla de estas sustancias. A modo de ejemplo, puede hacerse uso de óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de manganeso, óxido de estaño, boehmita, dihidrotalcita, hidrocolumita o carbonato de calcio. Compuestos preferidos son silicatos e hidróxido-silicatos. Estas cargas se añaden habitualmente en cantidades de entre el 1 y el 20% en peso basándose en la composición termoplástica, preferiblemente entre el 1 y el 10% en peso. La adición de tal carga mineral en las cantidades descritas anteriormente proporciona un efecto anti-goteo más eficaz.

50 El polímero termoplástico es un poliuretano termoplástico (TPU). El polímero de TPU se prepara generalmente haciendo reaccionar un poliisocianato con un producto intermedio tal como un poliéster terminado en hidroxilo, un poliéter terminado en hidroxilo, un policarbonato terminado en hidroxilo o una mezcla de los mismos, con uno o más extensores de cadena, todos los cuales los conocen bien los expertos en la técnica.

55 El producto intermedio de poliéster terminado en hidroxilo es generalmente un poliéster lineal que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 10000, de manera deseablemente desde aproximada 700 hasta aproximadamente 5000 y preferiblemente desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 4000, un índice de acidez generalmente inferior a 1,3 y preferiblemente inferior a 0,8. El

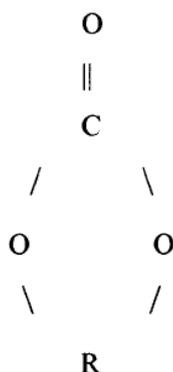
peso molecular se determina mediante ensayo de los grupos funcionales terminales y se refiere al peso molecular promedio en número. Los polímeros se producen mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante reacción de transesterificación, es decir la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren razones molares generalmente superiores a más de un mol de glicol con respecto a ácido para obtener cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los productos intermedios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona normalmente preparada a partir de caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden usarse solos o en mezclas tienen generalmente un total de desde 4 hasta 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexanodicarboxílico y similares. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido preferido es ácido adípico. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un producto intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, y tienen un total de desde 2 hasta 12 átomos de carbono, e incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol. El glicol preferido es 1,4-butanodiol.

Productos intermedios de poliéter terminado en hidroxilo son poliéter-poliololes derivados de un diol o poliol que tiene un total de desde 2 hasta 15 átomos de carbono, preferiblemente un alquildiol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, puede producirse poliéter hidroxilo-funcional haciendo reaccionar en primer lugar propilenglicol con óxido de propileno seguido por reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que resultan de óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y por tanto se prefieren. Los poliéter-poliololes comerciales útiles incluyen polietilenglicol que comprende óxido de etileno que se hizo reaccionar con etilenglicol, polipropilenglicol que comprende óxido de propileno que se hizo reaccionar con propilenglicol, politetrametilglicol (PTMG) que comprende agua que se hizo reaccionar con tetrahidrofurano (THF). El producto intermedio de poliéter preferido es politetrametileno éter glicol (PTMEG). Los poliéter-poliololes incluyen además aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y poliéter-poliololes de tipo poliamida similares. También pueden usarse copoliéteres en la presente invención. Los copoliéteres típicos incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o THF y óxido de propileno. Los diversos productos intermedios de poliéter tienen generalmente un peso molecular promedio en número (Mn), tal como se determina mediante ensayo de los grupos funcionales terminales, que es un peso molecular promedio de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 10000, de manera deseablemente desde aproximada 500 hasta aproximadamente 5000, y preferiblemente desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 3000.

Pueden prepararse productos intermedios de policarbonato terminado en hidroxilo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato. El documento US 4131731 se incorpora en el presente documento como referencia por su descripción de policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Se seleccionan glicoles adecuados de dioles alifáticos y cicloalifáticos que contienen de 4 a 40, y preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, y de polioxilalquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxilo por molécula, conteniendo cada grupo alcoxilo de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-butanodiol, 1,4-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano, 1,4-endometilen-2-hidroxil-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un diol individual o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto terminado.

Se seleccionan carbonatos adecuados de carbonatos de alquileo compuestos por un anillo de 5 a 7 miembros que tiene la siguiente fórmula general:

55



en la que R es un radical divalente saturado que contiene de 2 a 6 átomos de carbono lineales. Los carbonatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno. También son adecuados en el presente documento carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos y carbonatos de diarilo. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y puede haber una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser o bien alquilo o bien arilo. Por otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos preferidos de carbonatos de diarilo, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo y carbonato de dinaftilo. La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato, preferiblemente un carbonato de alquileno en el intervalo molar de 10:11 a 1:10, pero preferiblemente de 3:1 a 1:3 a una temperatura de 100°C a 300°C y a una presión en el intervalo de 0,1 a 300 mm de Hg en presencia o ausencia de un catalizador de intercambio de éster, mientras se eliminan glicoles de bajo punto de ebullición mediante destilación. Más específicamente, los policarbonatos terminados en hidroxilo se preparan en dos fases. En la primera fase, se hace reaccionar un glicol con un carbonato de alquileno para formar un policarbonato terminado en hidroxilo de bajo peso molecular. Se elimina el glicol de punto de ebullición más bajo mediante destilación a de 100°C a 300°C, preferiblemente a de 150°C a 250°C, a una presión reducida de 10 a 30 mm de Hg, preferiblemente de 50 a 200 mm de Hg. Se usa una columna de fraccionamiento para separar el glicol de subproducto de la mezcla de reacción. Se separa el glicol de subproducto de la parte superior de la columna y se devuelven el reactivo de glicol y carbonato de alquileno sin reaccionar al vaso de reacción como reflujo. Puede usarse una corriente de gas inerte o un disolvente inerte para facilitar la eliminación de glicol de subproducto a medida que se forma. Cuando la cantidad de glicol de subproducto obtenida indica que el grado de polimerización del policarbonato terminado en hidroxilo está en el intervalo de 2 a 10, se reduce gradualmente la presión hasta de 0,1 a 10 mm de Hg y se eliminan el glicol y carbonato de alquileno sin reaccionar. Esto marca el comienzo de la segunda fase de reacción durante la que se condensa el policarbonato terminado en hidroxilo de bajo peso molecular eliminando por destilación glicol a medida que se forma a de 100°C a 300°C, preferiblemente de 150°C a 250°C y a una presión de 0,1 a 10 mm de Hg hasta que se alcanza el peso molecular deseado del policarbonato terminado en hidroxilo. El peso molecular (Mn) de los policarbonatos terminados en hidroxilo puede variar desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 10000 pero en una realización preferida, estará en el intervalo de 500 a 2500.

Glicoles extensores adecuados (es decir, extensores de cadena) son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, di(hidroxietil) éter de hidroquinona, neopentilglicol y similares, prefiriéndose 1,4-butanodiol y di(hidroxietil) éter de hidroquinona.

El polímero de TPU deseado usado en la composición de TPU de esta invención se prepara generalmente a partir de los productos intermedios mencionados anteriormente tales como un policarbonato, poliéter o poliéster terminado en hidroxilo preferiblemente poliéter, que se hace reaccionar además con un poliisocianato, preferiblemente un diisocianato, junto con glicol extensor de manera deseable en un denominado procedimiento en una etapa o

reacción conjunta simultánea de producto intermedio de poliéter, policarbonato o poliéster, diisocianato y glicol extensor para producir un polímero de TPU lineal de alto peso molecular. La preparación del macroglicol se conoce generalmente bien en la técnica y puede usarse cualquier método adecuado. Generalmente el promedio en peso (Mw) del polímero de TPU es aproximadamente de 80000 a 800000, y de preferiblemente de desde aproximadamente 90000 hasta aproximadamente 450000 Dalton. La cantidad de peso equivalente de diisocianato con respecto a la cantidad de peso equivalente total de componentes que contienen hidroxilo, es decir el policarbonato, poliéter o poliéster terminado en hidroxilo y glicol extensor de cadena, es normalmente de desde aproximadamente 0,95 hasta aproximadamente 1,10, deseablemente desde aproximadamente 0,96 hasta aproximadamente 1,02, y preferiblemente desde aproximadamente 0,97 hasta aproximadamente 1,005.

Los diisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-bis(fenil-isocianato) de metileno (MDI), diisocianato de m-xilileno (XDI), 1,4-diisocianato de fenileno, 1,5-diisocianato naftaleno, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetoxi-difenilmetano y diisocianato de tolueno (TDI), así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), 1,4-diisocianato de ciclohexilo (CHDI), 1,10-diisocianato de decano y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano. El diisocianato más preferido es 4,4'-bis(fenil-isocianato) de metileno, es decir MDI.

En el procedimiento de polimerización en una etapa que se produce generalmente *in situ*, se produce una reacción simultánea entre tres componentes, es decir, el uno o más productos intermedios, el uno o más poliisocianatos y el uno o más extensores de cadena, iniciándose generalmente la reacción a temperaturas de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 120°C. Dado que la reacción es exotérmica, la temperatura de reacción aumenta generalmente hasta aproximadamente 220°C - 250°C. En una realización a modo de ejemplo, el polímero de TPU puede granularse tras la reacción. Pueden incorporarse el polisiloxano modificado, componentes retardadores de la llama y opcionalmente cargas con los gránulos del polímero de TPU para formar la composición retardadora de la llama de la presente invención en un procedimiento posterior.

Pueden usarse otros aditivos aparte del polisiloxano modificado, retardadores de la llama y cargas en las composiciones termoplásticas de esta invención. Pueden usarse aditivos tales como estabilizadores, lubricantes, colorantes, antioxidantes, antiozonantes, estabilizadores frente a la luz, estabilizadores frente a UV y similares en cantidades de desde el 0 hasta el 5% en peso de la composición termoplástica, preferiblemente desde el 0 hasta el 2% en peso.

Pueden formularse juntos el polímero termoplástico, el polisiloxano modificado, el retardador de la llama y otros aditivos mediante cualquier medio conocido por los expertos en la técnica. Si se usa un polímero de TPU granulado, el polímero puede fundirse a una temperatura de aproximadamente 150°C a 215°C, preferiblemente desde aproximadamente 160 hasta 190°C, y más preferiblemente desde aproximadamente 170 hasta 180°C. La temperatura particular usada dependerá del polímero de TPU particular usado, tal como entienden bien los expertos en la técnica. El polímero de TPU y los componentes retardadores de la llama se combinan para formar una mezcla física íntima. La combinación puede producirse en cualquier dispositivo de mezclado comúnmente usado que pueda proporcionar mezclado de cizalladura, pero se usa preferiblemente una prensa extrusora de doble husillo que tiene múltiples zonas de calor con múltiples orificios de alimentación para los procedimientos de combinación y fusión, es decir, la formulación. El polímero de TPU, el polisiloxano modificado, los retardadores de la llama y otros aditivos pueden combinarse previamente antes de añadirse a la prensa extrusora de formulación o pueden añadirse o dosificarse en la prensa extrusora de formulación en diferentes corrientes y en diferentes zonas de la prensa extrusora.

En una realización alternativa, el polímero de TPU no se granula antes de la adición del polisiloxano modificado y otros aditivos. En vez de eso, el procedimiento para formar la composición de poliuretano termoplástico retardadora de la llama de la presente invención es un procedimiento *in situ* continuo. Se añaden los componentes para formar el polímero de poliuretano termoplástico a un vaso de reacción, tal como una prensa extrusora de doble husillo tal como se expuso anteriormente. Durante o tras la formación del polímero de poliuretano termoplástico, pueden añadirse o dosificarse el polisiloxano modificado, los retardadores de la llama y opcionalmente otros aditivos en la prensa extrusora en diferentes corrientes y/o en diferentes zonas de la prensa extrusora con el fin de formar la composición de poliuretano termoplástico.

La composición de TPU resultante puede salir de la boquilla de la prensa extrusora en estado fundido y granularse y almacenarse para su uso adicional en la fabricación de artículos terminados. Los artículos terminados pueden comprender piezas moldeadas por inyección. Otros artículos terminados pueden comprender láminas y perfiles

extruidos.

5 La composición termoplástica de la presente invención puede utilizarse en cualquier aplicación en la que se desea un alto comportamiento retardador de la llama. En particular puede utilizarse como aislante de conductor o como una camisa de cable tal como se expone con más detalles a continuación.

10 Las composiciones de TPU dadas a conocer, debido a sus propiedades de retardado de la llama, resistencia a la abrasión y buena resistencia a la tracción, son particularmente adecuadas para su uso como camisa para conductores eléctricos en aplicaciones de estructura de hilo y cable, tales como formación de camisa para cable blindado, equipo robótico industrial, cable de cubierta no metálica, cables de bomba para pozo profundo y otros múltiples conjuntos conductores y productos de consumo.

15 Una estructura de hilo y cable típica tendrá al menos uno, y normalmente tendrá múltiples, conductores eléctricos, habitualmente desde 2 hasta 8 conductores, tales como hilos de cobre. Cada conductor estará normalmente recubierto, normalmente mediante extrusión, con una capa delgada de compuesto de aislamiento polimérico que puede ser poli(cloruro de vinilo), polietileno, polietileno reticulado, polímeros de fluorocarbono, o la composición de TPU de la presente invención. Los múltiples conductores aislados pueden envolverse con metal, fibra de vidrio u otro material textil no inflamable. Entonces pueden recubrirse los múltiples conductores con un material de camisa (es decir, la composición de TPU de esta invención) para proteger los conductores eléctricos. Es necesario que este material de camisa sea resistente a la llama en caso se produzca fuego.

20 Los tipos de estructuras de hilo y cable que son lo más adecuadas para usar una camisa fabricada a partir de las composiciones de TPU de la presente invención se detallan en la norma UL-1581. La norma UL-1581 contiene detalles específicos de los conductores, del aislamiento, de las camisas y otros revestimientos, y de los métodos de preparación de muestras, de acondicionamiento y selección de muestras, y de medición y cálculo que se requieren en las normas para cables y hilos aislados por material termoendurecible (UL-44), cables y hilos aislados por material termoplástico (UL-83), cable flexible e hilo para instalaciones (UL-62) y cables de acometida (UL-854) y UL 758.

25 La composición de TPU de la presente invención no sólo pasa todas las pruebas de propiedad ignífuga mencionadas anteriormente para estructuras de hilo y cable sino también todas las pruebas convencionales para otras aplicaciones de retardo de la llama tales como la norma UL94.

30 El comportamiento frente al fuego de una estructura de hilo y cable puede verse influido por varios factores, siendo un factor la camisa. La inflamabilidad del material de aislamiento también puede afectar al comportamiento frente al fuego de la estructura de hilo y cable, así como otros componentes internos, tales como envolturas de papel, cargas.

35 Realizaciones a modo de ejemplo de estructuras de hilo y cable se fabrican extruyendo la composición de TPU sobre un haz de conductores aislados para formar una camisa alrededor de los conductores aislados. El grosor de la camisa depende de los requisitos de la aplicación de uso final deseada. El grosor típico de la camisa es de desde aproximadamente 0,25 mm hasta 5 mm y más típico desde aproximadamente 0,5 mm hasta aproximadamente 1,5 mm.

40 Las composiciones de TPU pueden conformarse mediante extrusión para formar la camisa. Habitualmente, la composición de TPU está en forma de gránulos para una fácil alimentación en la prensa extrusora. Este método es el más común puesto que la composición de TPU no se fabrica normalmente por la misma empresa que fabrica la estructura de hilo y cable. Sin embargo, según una realización a modo de ejemplo de la invención, la camisa de hilo y cable puede extruirse directamente a partir de la prensa extrusora de formulación sin someterse a la etapa separada de granulación de la composición de TPU. Este procedimiento de formulación/extrusión en una etapa eliminará una etapa de historial de calor de la composición de TPU.

45 La invención se ilustra pero no se limita por los siguientes ejemplos.

50 En estos ejemplos se usan los siguientes componentes:

- 55
- TPU: Irogran A 85P, disponible comercialmente de Huntsman

- FR: un paquete retardador de la llama
  - PDMS: un PDMS modificado con vinilo
- 5 • Carga: una carga mineral no retardadora, hidróxido-silicato de magnesio

**Ejemplo**

- 10 Se mezcló íntimamente un TPU disponible comercialmente (IROGRAN A 85P) usando una formuladora con retardadores de la llama, carga y PDMS modificado, cuyo tipo y cantidad se proporcionan en la tabla 1 a continuación, se fundió y se procesó para dar un granulado. Se colocaron los gránulos en una prensa extrusora, y con esta mezcla se extruyó una cubierta que tenía un grosor de pared de 1 mm sobre un alma de cable de múltiples hebras de 0,78 mm de diámetro.
- 15 Se sometieron diez cables de la misma composición y diseño así producidos a la prueba de llama de hilo vertical UL VW-1 (UL 1581). Esta es una prueba a pequeña escala realizada en un hilo individual de 24 pulgadas de longitud. La fuente de la llama es un mechero Tirrill (similar a un mechero Bunsen) con una producción de calor de aproximadamente 3000 BTU/hora. Se aplica la llama durante 15 segundos y luego vuelve a aplicarse 4 veces más.
- 20 El periodo entre las aplicaciones es de 15 segundos cuando la muestra deja de arder en un plazo de 15 segundos o la duración de las llamas de la muestra cuando persisten durante más de 15 segundos. Si la muestra arde durante más de 60 segundos tras cualquier aplicación, o si el banderín indicador o relleno de algodón se enciende durante la prueba o si el banderín indicador se enciende o se chamusca más del 25%, el cable no pasa la prueba.

Los resultados se proporcionan en la tabla 1.

- 25 Estos resultados muestran que sólo cuando se usan cantidades de PDMS modificado dentro del intervalo reivindicado junto con agente ignífugo las muestras pasan la prueba de goteo (muestras 7 a 9). Añadiendo adicionalmente carga mineral (muestras 17 a 19) también se pasa la prueba de quemado de banderín.

30 Tabla 1

N.º de muestra	TPU	FR	PDMS	Carga	Tras quemado (s)	Goteo (% que pasa)	Quemado de banderín (% que pasa)
1 (Comp.)	100	0	0	0	65	0	0
2 (Comp.)	99,5	0	0,5	0	67	0	0
3 (Comp.)	99	0	1	0	> 80	0	0
4 (Comp.)	95	0	5	0	> 80	0	0
5 (Comp.)	90	0	10	0	> 80	0	0
6 (Comp.)	70	30	0	0	10	50	100
7	69,75	30	0,25	0	17	75	100
8	69,5	30	0,5	0	48	100	100
9	69,25	30	0,75	0	59	100	100
Comp. 10	90	0	0	10	42	0	0
Comp. 11	89,5	0	0,5	10	65	0	0
Comp. 12	89	0	1	10	57	0	0
Comp. 13	80	0	0	20	58	0	0
Comp. 14	79,5	0	0,5	20	59	0	0
Comp. 15	79	0	1	20	105	0	0
Comp. 16	64	30	0	6	15	75	100
17	63,75	30	0,25	6	10	100	100
18	63,5	30	0,5	6	6	100	100
19	63,25	30	0,75	6	7	100	100
20 (Comp.)	63,1	30	0,9	6	14	100	80
21(Comp.)	63	30	1	6	20	100	70
22 (Comp.)	59	30	5	6	27	100	50

**REIVINDICACIONES**

1. Composición termoplástica retardadora de la llama que comprende
- 5 (a) al menos un polímero de poliuretano termoplástico;
- (b) al menos un retardador de la llama; y
- 10 (c) un polisiloxano modificado mediante la introducción, preferiblemente en el extremo de la estructura principal, de grupos funcionales tales como vinilo, metacrilato y/o epoxi, caracterizada porque dicho polisiloxano está presente en una cantidad del 0,25 al 0,75% en peso basándose en la composición total.
2. Composición termoplástica retardadora de la llama según la reivindicación 1, en la que el polisiloxano se modifica mediante la introducción de grupos vinilo.
- 15 3. Composición termoplástica retardadora de la llama según la reivindicación 1 ó 2, en la que el polisiloxano es un polidimetilsiloxano modificado mediante la introducción de grupos funcionales.
4. Composición termoplástica retardadora de la llama según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el retardador de la llama está presente en una cantidad del 2 al 70%, preferiblemente del 10 al 60% en peso basándose en la composición total.
- 20 5. Composición termoplástica retardadora de la llama según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que también está presente al menos una carga mineral no ignífuga.
- 25 6. Composición termoplástica retardadora de la llama según la reivindicación 5, en la que dicha carga mineral está presente en una cantidad del 1 al 20%, preferiblemente del 1 al 10% en peso basándose en la composición total.
- 30 7. Composición termoplástica retardadora de la llama según la reivindicación 5 ó 6, en la que dicha carga mineral es (hidróxido-)silicato o carbonato de calcio.
8. Composición termoplástica retardadora de la llama según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho polímero de poliuretano termoplástico se prepara haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliéster terminado en hidroxilo o un poliéter terminado en hidroxilo o un policarbonato terminado en hidroxilo o una mezcla de los mismos en presencia de uno o más extensores de cadena.
- 35 9. Uso de la composición termoplástica retardadora de la llama según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como aislante térmico para conductores eléctricos o como camisa para conductores eléctricos en aplicaciones de estructura de hilo y cable.
- 40 10. Estructura de hilo y cable que comprende
- 45 (a) al menos un conductor metálico, estando dicho conductor aislado con un material polimérico no conductor;
- (b) opcionalmente una camisa de retardador de la llama que cubre dicho conductor metálico aislado, caracterizada porque dicho material polimérico no conductor es una composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 50 11. Estructura de hilo y cable que comprende
- 55 (a) al menos un conductor metálico, estando dicho conductor aislado con un material polimérico no conductor;
- (b) una camisa de retardador de la llama que cubre dicho conductor metálico aislado, caracterizada porque dicha camisa es una composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 60 12. Estructura de hilo y cable según la reivindicación 11, en la que dicho material polimérico no conductor es una composición termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.