

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 352**

51 Int. Cl.:

C08L 75/08 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2013 E 13708825 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2825597**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos ignífugos que contienen hidróxidos de metal recubiertos, agentes ignífugos de fósforo y/o hidrotalcita o filosilicato**

30 Prioridad:

13.03.2012 EP 12159156

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

12.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENZE, OLIVER STEFFEN;
MÜHREN, OLIVER;
BERTELS, ALFONS;
CONRAD, SABINE;
FLUG, THOMAS;
RUDOLPH, HANS;
BECKMANN, CHRISTIAN y
MEIER, DIETMAR**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 566 352 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

Poliuretanos termoplásticos ignífugos que contienen hidróxidos de metal recubiertos, agentes ignífugos de fósforo y/o hidrotalcita o filosilicato.

La invención se refiere a poliuretanos termoplásticos ignífugos.

5 Estado de la técnica

Desde hace mucho tiempo se conocen los poliuretanos termoplásticos ignífugos. En tal caso, a los poliuretanos termoplásticos (TPU) pueden adicionarse, mediante mezcla, tanto agentes ignífugos con halógenos como también sin halógenos. Al quemarse, los TPU ignífugos sin halógenos por lo regular tienen la ventaja de desarrollar gases de combustión menos tóxicos y menos corrosivos. Las ventajas particulares de los TPU ignífugos sin halógenos ya se encuentran descritas en gran medida (por ejemplo, EP 00617079 B1; EP 1874854 B1, EP 1490430 B1).

Para la propiedad ignífuga sin halógenos de los TPU pueden utilizarse agentes ignífugos que contienen nitrógeno y/o fósforo (EP 00617079 B1; EP 1874854 B1, EP 1490430 B1). La utilización exclusiva de agentes ignífugos que contienen fósforo con frecuencia no puede garantizar una protección ignífuga suficiente. La utilización de agentes ignífugos que contienen nitrógeno, solos o en combinación con agentes ignífugos que contienen fósforo, por el contrario, con frecuencia ofrece TPU ignífugos muy buenos, aunque tiene también la desventaja de que también pueden liberarse gases de combustión venenosos como HCN u óxidos de nitrógeno debido a los compuestos que contienen nitrógeno.

Para la protección ignífuga sin halógenos de los TPU también pueden emplearse hidróxidos de metal, solos o en combinación con agentes ignífugos que contienen fósforo y/o filosilicatos (DE 10 343 121 A1; EP 1 167 429 B1; EP 01 491 580 B1; EP 1 183 306 B1; WO 2011 / 050 520 A1). Se ha mostrado que estas mezclas presentan, por una parte, buenas propiedades ignífugas y, por otra parte, baja toxicidad de los gases de combustión.

La desventaja de las mezclas a bases de TPU en combinación con hidróxidos de metal es una baja resistencia al envejecimiento que hace parecer inadecuados a estos materiales para muchos campos de aplicación. De esta manera, en la EP 2 374 843 A1 se realiza un experimento adicionando óxidos poco solubles de metales bi- y trivalentes para lograr una mejor resistencia al envejecimiento.

Objetivo

El objetivo de la presente invención consiste, por lo tanto, en proporcionar un poliuretano termoplástico ignífugo que presente buenas propiedades mecánicas, que sea fácilmente procesable en los procesos habituales, que muestre propiedades ignífugas que correspondan a los requerimientos industriales y simultáneamente que posea una buena resistencia a la hidrólisis y resistencia al envejecimiento, principalmente resistencia al envejecimiento por oxidación.

Descripción general de la invención

El objetivo se alcanzó sorprendentemente con un poliuretano termoplástico ignífugo a base de al menos un diisocianato y al menos una sustancia reactiva con isocianato, y preferiblemente al menos un extensor de cadena, así como opcionalmente al menos un catalizador, y que contiene al menos un agente ignífugo así como opcionalmente aditivos y/o auxiliares, en el cual al menos un agente ignífugo es un hidróxido de metal el cual se encuentra cubierto, al menos parcialmente, por un recubrimiento, con al menos un agente ignífugo que contiene fósforo el cual es un derivado del ácido fosfórico, ácido fosfónico y/o ácido fosfínico, e hidrotalcita y/o filosilicato. Utilizando los hidróxidos de metal recubiertos conjuntamente con el al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, el cual es un derivado del ácido fosfórico, ácido fosfónico y/o del ácido fosfínico, e hidrotalcita y/o filosilicato, pudieron lograrse tanto una resistencia mecánica mejorada como también una resistencia mejorada al envejecimiento, y también se mejoraron las propiedades ignífugas debido a esta combinación. Estas propiedades también se mejoran principalmente en conexión con las modalidades preferidas. En la práctica, esta envoltura no ejerce un efecto negativo sobre la propiedad ignífuga del poliuretano termoplástico.

Figuras

La figura 1 muestra el gráfico de Petrella según el ejemplo 4 con el cual se representan gráficamente los resultados de las mediciones de calorímetro de cono de los ensayos números 3 y 6. En dirección del eje x aumenta la tendencia del material a contribuir con un fuego rápidamente creciente. Al cociente PHRR/tig se ha puesto la unidad [kw/m²s]. En el eje y se pone la tendencia del material a contribuir a mantener por mucho tiempo un fuego (THR) con la unidad [MJ/m²]. En tal caso, los materiales con mejor resistencia a la llama tienen valores de x e y, tan pequeños como sea posible. El gráfico muestra de modo impresionante que el ensayo 3 según la invención muestra una resistencia a la llama mejor que el ensayo 6 que no corresponde a la invención.

Descripción detallada

El poliuretano termoplástico ignífugo a base de al menos un diisocianato y al menos una sustancia reactiva con isocianato, y preferiblemente al menos un extensor de cadena, así como opcionalmente al menos un catalizador, y el cual contiene al menos un agente ignífugo así como opcionalmente aditivos y/o auxiliares también pueden mencionarse como preparación ignífuga a base de un poliuretano termoplástico, el cual es el producto de reacción de diisocianato, de al menos una sustancia reactiva con isocianato de preferiblemente al menos un extensor de cadena así como opcionalmente de al menos un catalizador, en cuyo caso la preparación contiene adicionalmente al menos un agente ignífugo así como opcionalmente aditivos y/o auxiliares.

Hidróxidos de metal

Hidróxidos de metal utilizados según la invención son preferentemente hidróxidos o hidróxidos dobles de magnesio, calcio, zinc y/o aluminio. La ventaja de los hidróxidos de metal consiste en que en caso de fuego liberan exclusivamente agua y por lo tanto no forman productos de gas de combustión que sean tóxicos o corrosivos. Además, estos hidróxidos son capaces de reducir la densidad del gas de combustión en caso de fuego. La desventaja de estas sustancias es, no obstante, que promueven la hidrólisis de poliuretanos termoplásticos, por una parte, y por la otra también influyen de manera negativa en el envejecimiento de los poliuretanos por oxidación. En el contexto de esta invención se habla de envejecimiento por oxidación cuando en el transcurso del tiempo se modifican negativamente los parámetros mecánicos como resistencia a la tracción, expansión hasta rasgarse, resistencia a desgarro progresivo, flexibilidad, resistencia al impacto, blandura, etc. en los poliuretanos termoplásticos. A fin de verificar el proceso de envejecimiento en el laboratorio, los parámetros mecánicos se determinan una vez antes del almacenamiento a temperatura elevada y una vez después del almacenamiento correspondientes. Las temperaturas de almacenamiento preferidas son de 113 °C o 121 °C a las cuales se almacenan durante 7 días. Otras temperaturas y tiempos son posibles dependiendo del planteamiento del problema

Con el fin de lograr el acabado ignífugo necesario para las diferentes aplicaciones, el contenido de los hidróxidos de metal es preferentemente de aproximadamente 10% en peso hasta 80% en peso. Esta fracción en peso se refiere al peso total del poliuretano termoplástico ignífugo que contiene agente ignífugo, así como opcionalmente catalizador, sin otros aditivos y/o auxiliares. En caso de niveles de cargas superiores, las propiedades mecánicas de los respectivos materiales poliméricos empeoran de una manera inaceptable. De esta manera, la resistencia a la tracción y la expansión hasta rasgarse, que son particularmente importantes para el aislamiento de cables, se reducen a una medida inaceptable. Por lo tanto, es ventajoso adicionar otros agentes ignífugos, principalmente aquellos que contienen fósforo. Si en el poliuretano se encuentra contenido al menos otro agente ignífugo, entonces preferiblemente se emplean entre 10 % en peso y 65% en peso, más preferiblemente entre 20 % en peso y 50 % en peso, más preferible entre 25 % en peso y 40 % en peso de hidróxido de metal. Esta fracción en peso también se refiere al peso total del poliuretano termoplástico ignífugo que contiene agentes ignífugos así como opcionalmente catalizador, sin aditivos ni/o auxiliares.

Hidróxidos de metal preferidos son hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de óxido de aluminio así como mezclas de los mismos. Una mezcla preferida es hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio. Otro hidróxido metálico preferido es hidróxido de aluminio, hidróxido de óxido de aluminio o una mezcla de los mismos. Particularmente se prefiere hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio. Muy particularmente se prefiere hidróxido de aluminio.

Los hidróxidos de metal tienen habitualmente un área específica de 2 m²/g hasta 150 m²/g, preferiblemente el área se encuentra, no obstante, entre 2 m²/g y 9 m²/g, más preferiblemente entre 3 m²/g y 8 m²/g, particularmente preferible entre 3 m²/g y 5 m²/g.

El área específica se determina con nitrógeno según el método BET de acuerdo con DIN ISO 9277:2003-05.

Materiales de recubrimiento:

De acuerdo con la invención, el área de los hidróxidos de metal está recubierta, al menos parcialmente, por una envoltura que se denomina, al menos parcialmente, recubrimiento. El recubrimiento debe equipararse con el término utilizado frecuentemente coating (recubrimiento) o tratamiento de superficie. El recubrimiento se adhiere al hidróxido de metal mediante cierre continuo o por las fuerzas de van der Waals, de manera puramente física, o se une con el hidróxidos de metal de manera química. Esto sucede de manera preponderante mediante interacción covalente.

El tratamiento de superficie o también la modificación de superficie que conduce a un recubrimiento alrededor de la parte rodeada, en el presente caso del hidróxido de metal, principalmente del hidróxido de aluminio, se describe detalladamente en la literatura. Un trabajo fundamental en el cual se describen materiales adecuados como también la tecnología de recubrimiento, es "Particulate-Filled Polymer Composites" (2ª edición), editado por: Rother, Roger N., 2003, Smithers Rapra Technology. Particularmente relevante es el capítulo 4. Los materiales correspondientes se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo en la empresa Nabaltec, Schwandorf o Martinswerke en Bergheim, ambas en Alemania.

Los materiales de recubrimiento preferidos son polímeros saturados o insaturados con función ácida, preferiblemente con al menos un ácido acrílico o un anhídrido de ácido, preferiblemente anhídridos de ácido maleico ya que estos se depositan particularmente bien en la superficie del hidróxido de metal.

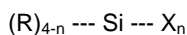
5 El polímero es un polímero o mezclas de polímeros, preferiblemente es un polímero. Los polímeros preferidos son polímeros de mono- y diolefinas, mezclas de estas, copolímeros de mono- y diolefinas entre sí o con otros monómeros de vinilo, poliestireno, poli(p-metilestireno), poli-(alfa-metilestireno), copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos o derivados acrílicos, copolímeros injertados de estireno o alfa-metilestireno, polímeros que contienen halógenos, polímeros que se derivan de ácidos alfa-, beta-insaturados y sus derivados y copolímeros de estos monómeros entre sí o con otros monómeros insaturados.

10 Materiales de recubrimiento asimismo preferidos son ácidos orgánicos monoméricos y sus sales, preferiblemente ácidos grasos saturados, menos habituales son los ácidos insaturados. Ácidos grasos preferidos comprenden 10 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 22, principalmente 16 a 20 átomos de carbono; son alifáticos y preferiblemente no tienen enlaces dobles. Muy particularmente se prefiere el ácido esteárico.

15 Derivados preferidos de ácidos grasos son sus sales, preferiblemente las sales de calcio, aluminio, magnesio o zinc. Particularmente se prefiere la sal de calcio, principalmente estearato de calcio.

Compuesto de órgano-silano

Otros materiales preferidos que forman un recubrimiento alrededor del hidróxido de metal, preferiblemente el hidróxido de aluminio, son compuestos de órgano-silano con la siguiente estructura:

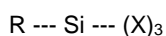


20 donde n = 1, 2 o 3.

X es un grupo hidrolizable que reacciona con la superficie del hidróxido de metal, también denominado grupo de acoplamiento. El residuo R es preferiblemente un residuo de hidrocarburo y se selecciona de tal manera que el compuesto de órgano-silano pueda mezclarse bien con el TPU.

25 El residuo R está unido con el silicio a través de un compuesto hidrolíticamente estable de carbono-silicio y puede ser reactivo o inerte. Un ejemplo de un residuo reactivo, que es preferiblemente un residuo de hidrocarburo insaturado, es un residuo de alilo. El residuo R es preferiblemente inerte, más preferiblemente es un residuo de hidrocarburo saturado con 2 hasta 30 átomos de carbono, preferiblemente 6 hasta 20 átomos de carbono y particularmente preferible 8 hasta 18 átomos de carbono; más preferiblemente se trata de un residuo de hidrocarburo alifáticos que es de cadena ramificada o lineal.

30 El compuesto de órgano-silano contiene preferiblemente sólo un residuo R y tiene la fórmula general:



El grupo de acoplamiento X es preferiblemente un halógeno, preferiblemente cloro y, por consiguiente, el reactivo de acoplamiento es un tri-, di- o monoclorosilano. Asimismo, el grupo de acoplamiento X es preferiblemente un grupo alcoxi, preferiblemente un grupo metoxi o etoxi.

35 El residuo es preferiblemente el radical hexadecilo, preferiblemente con el grupo de acoplamiento metoxi o etoxi, y por lo tanto el órgano-silano es el hexadecilsilano.

Los silanos se aplican sobre el hidróxido de metal al 0,1 % en peso hasta 5 % en peso, más preferiblemente 0,5 % en peso hasta 1,5 % en peso y particularmente preferible aproximadamente al 1% en peso respecto de la cantidad total del hidróxido de metal.

40 Los ácidos carboxílicos y sus derivados se aplican sobre el hidróxido de metal al 0,1 % en peso hasta 5 % en peso, más preferiblemente al 1,5% en peso hasta 5% en peso particularmente preferible al 3 % en peso hasta 5 % en peso respecto de la cantidad total del hidróxido de metal.

45 De los hidróxidos de metal rodeados parcialmente por un recubrimiento, los cuales se presentan como un polvo, preferiblemente más del 50%, más preferiblemente más del 70%, aún más preferiblemente más del 90% tienen una extensión máxima de menos de 10 µm, preferiblemente menos de 5 µm, particularmente preferible menos de 3 µm. Simultáneamente, al menos 50% de las partículas, preferiblemente al menos 70%, más preferiblemente al menos 90% tienen al menos una extensión máxima de más de 0,1 µm, más preferiblemente de más de 0,5 µm y particularmente preferible más de 1 µm.

5 Al producir los poliuretanos termoplásticos de la invención, particularmente se prefiere utilizar los hidróxidos de metal que ya están recubiertos. Solamente así pueden impedirse las reacciones secundarias indeseadas de los materiales de recubrimiento con los componentes del poliuretano termoplástico y surte buen efecto la ventaja de impedir la degradación por oxidación del poliuretano termoplástico. Más preferiblemente, el recubrimiento del hidróxido de metal también puede realizarse en la zona de llenado del extrusor, antes que el poliuretano se adicione en una parte colocada corriente abajo del extrusor.

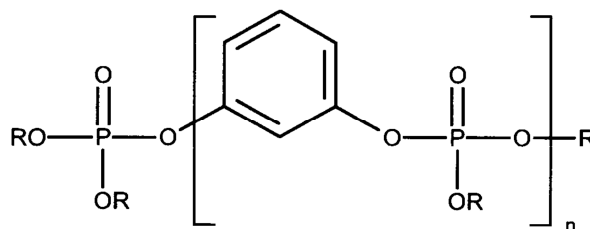
Derivados de ácido de P

En una modalidad preferida, en el poliuretano termoplástico está contenido al menos otro agente ignífugo que contiene fósforo.

10 Se trata preferiblemente de derivados del ácido fosfórico, ácido fosfórico o ácido fosfínico. Estos derivados son preferiblemente sales con un catión orgánico o inorgánico o ésteres orgánicos. Los ésteres orgánicos son derivados de los ácidos que contienen fósforo en los cuales al menos un átomo de oxígeno enlazado directamente con el fósforo se encuentra esterificado con un residuo orgánico. En una modalidad preferida, el éster orgánico es un éster alquílico, en otra modalidad preferida es un éster de arilo. De modo particularmente preferido, todos los grupos hidroxilo del ácido correspondiente que contiene fósforo están esterificados.

Se prefieren ésteres de fosfato orgánicos, particularmente se prefieren los triésteres del ácido fosfórico tales como trialquilo-fosfatos y principalmente triarilo-fosfatos, tales como, por ejemplo, trifenilo-fosfato.

De acuerdo con la invención, en calidad de agentes ignífugos para los TPU preferiblemente se utilizan ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general (I)



en la cual R significa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo, opcionalmente sustituidos, y n = 1 a 15.

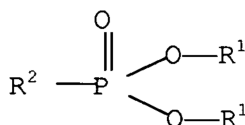
25 Sí R en la fórmula general (I) representa un residuo de alquilo, se consideran principalmente aquellos residuos de alquilo con 1 a 8 átomos de C. Como ejemplos de los grupos cicloalquilo puede mencionarse el residuo ciclohexilo. Preferiblemente se emplean aquellos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general (I) en los cuales R = fenilo o fenilo sustituido con alquilo.

En la fórmula general (I), n significa principalmente 1 o se encuentra preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3 a 6. Como ejemplos para los ésteres de ácido fosfórico preferidos de la fórmula general (I) pueden mencionarse el 1,3-fenilen-bis-(difenil) fosfato, el 1,3-fenilen-bis-(dixilenil)fosfato así como los productos oligoméricos correspondientes con un grado medio de oligomerización de n = 3 hasta 6.

30 Un resorcinol preferido es un resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), que habitualmente está presente en los oligómeros.

Otros agentes ignífugos preferidos que contienen fósforo son bisfenol-A bis-(difenilfosfato) (BDP), que habitualmente se encuentra presente como oligómeros, y difenilcresilfosfato (DPK).

35 Los fosfonatos orgánicos son sales con un catión orgánico o inorgánico o son los ésteres del ácido fosfónico. Los ésteres preferidos del ácido fosfónico son los diésteres de ácidos alquilo- o fenilofosfónicos. Para los ésteres de ácido fosfónico que van a emplearse como agentes ignífugos de acuerdo con la invención pueden mencionarse los fosfonatos de la fórmula general (II)

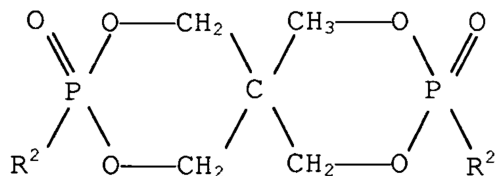


en la cual

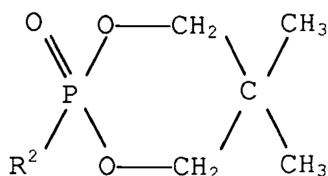
40 R¹ representa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo, opcionalmente sustituidos, en cuyo caso los dos residuos R¹ también pueden estar unidos entre sí formando un ciclo, y

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

En este caso son particularmente adecuados los fosfonatos cíclicos tales como, por ejemplo,

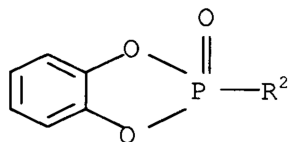


con R² = CH₃ y C₆H₅, que se derivan de pentaeritritol, o

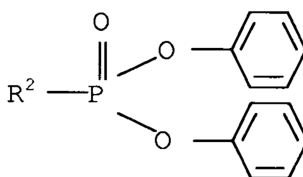


5

con R² = CH₃ y C₆H₅, que se derivan de neopentilglicol, o



con R² = CH₃ y C₆H₅, que se derivan de pirocatequina, pero también



10 con R² = un residuo fenilo no sustituido o también sustituido.

Ésteres del ácido fosfínico tienen la fórmula general R¹R²(P=O)OR³, en la cual todos los tres grupos orgánicos R¹, R² y R³ pueden ser iguales o diferentes. Los residuos R¹, R² y R³ son alifáticos o aromáticos y tienen 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10, más preferiblemente 1 a 3. Preferiblemente, al menos uno de los residuos es alifático, preferiblemente todos los residuos son alifáticos, muy particularmente preferible R¹ y R² son residuos etilo. Más preferiblemente, también R³ es un residuo etilo o un residuo metilo. En una modalidad preferida R¹, R² y R³ son simultáneamente un residuo etilo o residuos metilo.

15

También se prefieren fosfinatos, es decir las sales del ácido fosfínico. Los residuos R¹ y R² son alifáticos o aromáticos y tienen 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10, más preferiblemente 1 hasta 3. Preferiblemente, al menos uno de los residuos es alifático, preferiblemente todos los residuos son alifáticos, muy particularmente preferible R¹ y R² son residuos etilo. Las sales preferidas de los ácidos fosfínicos son sales de Al, Ca y/o Zn. Una modalidad preferida es el fosfinato de dietil-aluminio.

20

Los agentes ignífugos que contienen fósforo, sus sales y/o sus derivados se utilizan como sustancias individuales o en mezclas. Otra característica para una protección ignífuga adecuada es que el contenido de fósforo se calcula con base en el agente ignífugo completo en más de 5% en peso, más preferiblemente más de 7% en peso. Simultáneamente, el contenido de agentes ignífugos que contienen fósforo es menor que 30% en peso, preferiblemente menor que 20% en peso y particularmente preferible menor que 15% en peso.

25

Los ésteres y/o sales del ácido que contiene fosfato se emplean preferiblemente solos o en mezclas entre sí, conjuntamente con varios hidróxidos de metal o uno solo, en cuyo caso un hidróxido de metal es preferiblemente hidróxido de aluminio. En tal caso se utilizan varios ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácido fosfínico, o sus sales o también respectivamente se mezclan entre sí uno o varios ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfónico o ésteres de ácidos fosfínicos o sus sales, en cuyo caso, también aquí, en la composición se encuentra presente una hidróxido de metal el cual es preferiblemente hidróxido de aluminio, hidróxido de óxido de aluminio o hidróxido de magnesio o una mezcla de estos hidróxidos, y el cual es

30

5 preferiblemente hidróxido de aluminio. Además, en la composición de la invención a base de poliuretano termoplástico, también están contenidos hidrotalcita y/o filosilicato, los cuales preferiblemente tienen intercalación orgánica. Una combinación particularmente preferida es resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), habitualmente en su forma oligomérica, con hidróxido de aluminio y un filosilicato y/o hidrotalcita, los cuales preferiblemente tienen intercalación orgánica. Mediante la combinación de los diversos agentes ignífugos, las propiedades mecánicas y las propiedades ignífugas se optimizan para el respectivo requisito.

10 En la invención se emplean los ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfónico y/o ésteres de ácido fosfínico y/o sus sales en mezcla conjuntamente con al menos un hidróxido de metal como agente ignífugo para los TPUs, en cuyo caso la proporción en peso de la suma del peso de los ésteres fosfato, ésteres fosfonato y ésteres fosfinato al hidróxido de metal se encuentra entonces en el intervalo de 1:5 a 1:2.

15 En una modalidad preferida, en la cual en el poliuretano termoplástico ignífugo (TPU), al menos en calidad de otros componentes, se encuentran contenidos al menos un hidróxido de metal parcialmente recubierto, al menos un agente ignífugo que contiene fosfato y al menos un filosilicato y/o una hidrotalcita, la suma de los porcentajes en peso (% en peso) de estos componentes, en suma también mencionados como agentes ignífugos, en el poliuretano es de 10% en peso hasta 80% en peso, respecto del poliuretano a base de al menos un diisocianato y de al menos una sustancia reactiva con isocianato, y preferiblemente de al menos un extensor de cadena así como opcionalmente de al menos un catalizador, sin la adición de otros materiales auxiliares o aditivos. Más preferida es que la suma de estos componentes esté entre 25 % en peso y 70 % en peso, más preferiblemente entre 40 % en peso y 60% en peso y particularmente preferible entre 45 % en peso y 55 % en peso.

20 Todos los otros datos del peso de los componentes de la composición siempre se refieren asimismo al poliuretano sin otros materiales aditivos y/o auxiliares.

Si los tres agentes ignífugos mencionados están contenidos, se prefiere aún más que al menos un agente ignífugo que contiene fósforo contenga entre 3 % en peso y 30 % en peso, más preferiblemente entre 5 % en peso y 20 % en peso y particularmente preferible entre 8 % en peso y 15 % en peso.

25 Simultáneamente, un hidróxido de metal, al menos uno, se encuentra contenido preferiblemente entre 10 % en peso y 65% en peso respecto del poliuretano, preferiblemente entre 15 % en peso y 50 % en peso y particularmente preferible entre 25 % en peso y 40 % en peso.

30 Adicionalmente se encuentran contenidos el filosilicato y/o la hidrotalcita en 0,5 % en peso hasta 20 % en peso, preferiblemente en 3 % en peso hasta 15 % en peso, y particularmente preferible en 3 % en peso hasta 8 % en peso. Las fracciones en peso del, al menos uno, agente ignífugo que contiene fósforo, se encuentran preferiblemente en una relación con el hidróxido de metal con el filosilicato y/o la hidrotalcita de aproximadamente 9 a 34 a 5.

En otra modalidad preferida, el agente ignífugo que contiene fósforo es líquido a 21 °C.

Filosilicatos

35 Los filosilicatos también se denominan silicatos de láminas o de capas. Entre los minerales de dos capas se cuentan, ante todo, la caolinita y la serpentina, entre los minerales de tres capas ante todo la montmorilonita pero también la mica. Representantes esenciales de los filosilicatos son los minerales de arcilla, preferiblemente se utilizan bentonitas.

40 En otra modalidad preferida se emplean filosilicatos intercalados. Los filosilicatos de partida para estos filosilicatos intercalados son preferiblemente esmectita con capacidad de hinchamiento, tal como la montmorlonita, hectorita, saponita, beidelita o bentonita.

Los filosilicatos con intercalación orgánica son más preferiblemente aquellos que tienen una distancia de capa de aproximadamente 1,5 nm a 4 nm. Estos filosilicatos se encuentran preferiblemente intercalados con compuestos de amonio cuaternario, aminas protonizadas, iones orgánicos de fosfonio y/o ácidos amino-carboxílicos.

45 Hidrotalcita

50 Como alternativa a los filosilicatos y/o en mezclas con estos se utiliza hidrotalcita. La hidrotalcita también posee una estructura de capas. La hidrotalcita incluye también comblainita, desautelsita, piroaurita, reevesita, sergeevita, stichtita y takovita. Una hidrotalcita preferida se basa en aluminio y magnesio y se neutraliza con hidróxido, nitrato y/o iones carbonato en las capas intermedias. Una hidrotalcita preferida presenta la siguiente fórmula resumida: $Mg_6Al_2[(OH)_{16}CO_3] \cdot 4H_2O$.

Las hidrotalcitas tienen preferiblemente intercalación orgánica, es decir que los aniones que se encuentran en las capas intermedias, preferiblemente aniones de hidróxido, se intercambian al menos parcialmente por aniones orgánicos. Se prefieren ácidos grasos y/o ácidos grasos hidrogenados.

5 La intercalación orgánica mejora la capacidad de procesamiento. Su mezcla con los poliuretanos termoplásticos produce una distribución más uniforme de los filosilicatos y/o de la hidrotalcita.

Poliuretanos termoplásticos (TPU)

10 Los poliuretanos termoplásticos se conocen desde hace tiempo. La producción se efectúa mediante reacción de los componentes (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos con un peso molecular promedio en número de $0,5 \times 10^3$ g/mol hasta $0,1 \times 10^6$ g/mol y opcionalmente (c) agentes extensores de cadena con un peso molecular de $0,05 \times 10^3$ g/mol hasta $0,499 \times 10^3$ g/mol, opcionalmente en presencia de al menos un (d) catalizador y/o (e) materiales auxiliares y/o aditivos habituales. Los procesos de preparación también pueden tomarse de los siguientes documentos: EP 0922552, DE 10103424, WO 2006/072461.

Los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, (c) agentes de alargamiento de cadena también se mencionan como componentes estructurales de modo individual o conjuntamente.

15 La preparación se efectúa sobre un sistema de cintas transportadoras o un extrusor de reacción. Dependiendo de las propiedades de las sustancias de los componentes, éstos se mezclan inmediatamente entre sí o se mezclan previamente los componentes individuales, o se hacen reaccionar previamente, por ejemplo para producir prepolímeros y solamente después se someten a la poliadiación. En otra modalidad, primero se prepara un poliuretano termoplástico a partir de los componentes, opcionalmente con un catalizador, en el cual todavía pueden incorporarse materiales auxiliares. En este material se incorpora luego al menos un agente ignífugo y se distribuye de manera homogénea. La distribución homogénea se efectúa preferentemente en un extrusor, preferiblemente en un extrusor de hélice doble.

20 Para ajustar la dureza de los TPU, las cantidades empleadas de los componentes (b) y (c) varían en proporciones molares relativamente amplias, en cuyo caso la dureza se incrementa con el contenido creciente del agente extensor de cadena (c).

30 Para la preparación de TPU, por ejemplo aquellos que tienen una dureza Shore A de menos de 95, preferentemente de 95 a 75 Shore A, particularmente preferible de alrededor de 85 A, pueden utilizarse, por ejemplo, los compuestos esencialmente bifuncionales de polihidroxilo (b) y extensores de cadena (c) ventajosamente en proporciones molares de 1:1 hasta 1:5, preferiblemente de 1:1,5 hasta 1:4,5, de modo que las mezclas resultantes de los componentes (b) y (c) tengan un peso equivalente de hidroxilo mayor que 200 y principalmente de 230 a 450, mientras que para la preparación de TPU más duros, por ejemplo aquellos con una dureza Shore A de más de 98, preferentemente de 55 a 75 Shore D, las proporciones molares de (b):(c) se encuentran en el intervalo de 1:5,5 hasta 1:15, preferiblemente de 1:6 hasta 1:12, de modo que las mezclas obtenidas de (b) y (c) presentan un peso equivalente de hidroxilo de 110 a 200, preferiblemente de 120 a 180. Los polioles preferidos son poliéteres, más preferiblemente los éteres son politetrahidrofurano (PTHF).

35 Para la preparación de los TPU de la invención se hacen reaccionar los componentes (a), (b) y (c) preferiblemente en presencia de catalizadores (d) y opcionalmente materiales auxiliares y/o aditivos (e) en tales cantidades que la proporción de equivalencia de los grupos NCO de los isocianatos (a) a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c) es de 0,9 a 1,1 : 1, preferentemente 0,95 a 1,05 : 1 y principalmente alrededor de 0,96 a 1,0 : 1.

40 En una modalidad, los TPU y el agente ignífugo se procesan en una etapa de trabajo. En otras modalidades preferidas, primero se produce un TPU en calidad de material granulado con un extrusor de reacción, un sistema de bandas transportadoras u otros aparatos adecuados; a este material granulado después se incorpora, al menos en otra etapa de trabajo o incluso en varias etapas de trabajo, al menos otro agente ignífugo, el cual es un hidróxido de metal, y el cual está recubierto al menos parcialmente por un recubrimiento. La mezcla del poliuretano termoplástico con el al menos un hidróxido de metal, opcionalmente además con al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, y opcionalmente además con al menos un filosilicato y/o hidrotalcita se efectúa en un dispositivo de mezclado, el cual es preferiblemente una amasadora interna o un extrusor, preferiblemente un extrusor de doble hélice. El hidróxido de metal es preferiblemente un hidróxido de aluminio. En una modalidad preferida, al menos un agente ignífugo incorporado al dispositivo de mezclado en la, al menos otra, etapa de trabajo es líquido, es decir líquido a una temperatura de 21 °C. En otra modalidad preferida de la utilización de un extrusor, el agente ignífugo incorporado es líquido a una temperatura que rige en dirección de flujo del material de llenado en el extrusor detrás del punto de llenado.

45 De acuerdo con la invención, se producen preferentemente TPU en los que el TPU tiene un peso molecular medio en número de al menos $0,02 \times 10^6$ g/mol, preferiblemente de al menos $0,06 \times 10^6$ g/mol y principalmente en más de $0,08 \times 10^6$ g/mol. El límite superior para el peso molecular medio en número de los TPU se determina por lo regular

por la capacidad de procesamiento, así como también el espectro deseado de propiedades. Simultáneamente, el peso molecular medio de los TPU no se encuentra de acuerdo con la invención por encima de aproximadamente $0,2 \times 10^6$ g/mol, preferiblemente $0,15 \times 10^6$ g/mol.

5 Como isocianatos orgánicos (a) se emplean preferiblemente isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, más preferiblemente tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etilbutilendiisocianato-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilendiisocianato-1,4,1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Isoforona-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4-y/o-2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicrolohexilmetandiisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4-y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato. Particularmente preferible se emplea 4,4 MDI.

15 Como compuestos reactivos con los isocianatos (b) se utilizan preferiblemente poliésteroles o poliéteroles, los cuales se agrupan habitualmente bajo el término "polioles". Los pesos moleculares medios numéricos de estos polioles encuentran entre $0,5 \times 10^3$ g/mol y 8×10^3 g/mol, preferiblemente entre $0,6 \times 10^3$ g/mol y 5×10^3 g/mol, principalmente entre $0,8 \times 10^3$ g/mol y 3×10^3 g/mol. Los polioles tienen preferiblemente una funcionalidad media entre 1,8 y 2,3, preferiblemente entre 1,9 y 2,2, principalmente 2. Los polioles (b) tienen principalmente sólo grupos hidroxilo primarios. Los polioles son más preferiblemente poliésteroles, muy particularmente preferible politetrahidrofurano (PTHF).

20 Como agentes extensores de cadena (c) pueden emplearse preferiblemente compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,499 kg/mol, preferiblemente compuestos 2-funcionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el residuo de alquileo, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono, principalmente 1,2-etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, preferiblemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, en cuyo caso también pueden emplearse mezclas de los agentes extensores de cadena. Los compuestos (c), mencionados también como agentes extensores de cadena, tienen preferiblemente solamente grupos hidroxilo primarios, muy particularmente preferible es 1,4-butandiol.

30 Los catalizadores (d), que aceleran principalmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo del compuesto (b) reactivo con los isocianatos y el agente extensor de cadena (c), en una modalidad preferida son aminas terciarias, principalmente trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano; en otra modalidad preferida, estos son compuestos órgano-metálicos tales como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, preferiblemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferiblemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales dialquílicas de estaño de los ácidos carboxílicos alifáticos, preferiblemente diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o sales de bismuto en los cuales el bismuto se encuentra preferiblemente en los grados de oxidación 2 o 3, principalmente 3. Se prefieren sales de ácidos carboxílicos. Como ácidos carboxílicos preferiblemente se utilizan ácidos carboxílicos con 6 hasta 14 átomos de carbono, de modo particularmente preferible con 8 hasta 12 átomos de carbono. Ejemplos de sales adecuadas de bismuto son neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto.

40 Los catalizadores (d) se emplean preferiblemente en cantidades de 0,0001 hasta 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto (b) reactivo con los isocianatos. Preferiblemente se utilizan catalizadores de estaño, principalmente dioctoato de estaño.

45 Además de los catalizadores (d), a los componentes (a) hasta (c) también pueden agregarse materiales auxiliares (e). Pueden mencionarse, por ejemplo, sustancias tensioactivas, materiales de carga, agentes ignífugos, agentes de nucleación, estabilizantes de oxidación, lubricantes y desmoldantes, colorantes y pigmentos, opcionalmente estabilizantes, por ejemplo frente a la hidrólisis, la luz, el calor o la descoloración, materiales de carga inorgánicos y/u orgánicos, productos de refuerzo y plastificantes. Materiales auxiliares y aditivos adecuados pueden consultarse, por ejemplo, en el Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos), volumen VII, expedido por Vieweg y Höchtlen, editorial Carl Hanser Verlag, Múnich 1966 (páginas 103-113).

50 Un poliuretano termoplástico particularmente preferido se produce a partir de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), preferiblemente 4,4'-difenilmetandiisocianato, el agente extensor de cadena 1,4-butandiol, politetrahidrofurano (PTHF) con un peso molecular medio de aproximadamente 1×10^3 g/mol. Este poliuretano termoplástico se produce preferiblemente con el catalizador de polimerización dioctoato de estaño.

55 La presente invención también se refiere al uso de poliuretanos termoplásticos (TPU) ignífugos de la invención, y a la formulación ignífuga para la preparación de recubrimientos, elementos de amortiguamiento, fuelles, láminas o fibras, cuerpos moldeados, pisos para edificios y transporte, telas "no tejidas", preferiblemente juntas, rodillos, suelas de zapatos, mangueras, cables, enchufes de cables, revestimientos de cables, cojines, laminados, perfiles, correas, sillines, espumas, toma corrientes, cables de arrastre, módulos solares, revestimientos en automóviles, escobillas limpia-parabrisas. Se prefiere la utilización para revestimientos de cables. La preparación se efectúa preferiblemente

a partir de materiales granulados por medio de moldeo por inyección, calandrado, sinterización de polvo o extrusión y/o mediante espumado adicional del TPU.

5 Otro objeto de la invención es la utilización de mezclas que contienen hidróxidos de metal que están recubiertos al menos parcialmente, preferiblemente hidróxidos de magnesio, hidróxido de óxido de aluminio y/o hidróxido de aluminio, más preferiblemente hidróxido de óxido de aluminio y/o hidróxido de aluminio, particularmente preferible hidróxido de aluminio, además al menos un agente ignífugo que contiene fósforo el cual es un derivado del ácido fosfórico, ácido fosfónico y/o ácido fosfínico, muy particularmente preferible resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), en calidad de agentes ignífugos en el poliuretano, preferiblemente en el poliuretano termoplástico.

10 Otras modalidades de la presente invención pueden deducirse de las reivindicaciones y de los ejemplos. Se entiende que las características previamente mencionadas e ilustradas a continuación de los objetos/procesos/ usos de acuerdo con la invención son aplicables no solamente en la combinación respectivamente indicada, sino también en otras combinaciones, sin apartarse del marco de la invención.

15 De esta manera, por ejemplo, la combinación de una característica preferida con una característica particularmente preferida o una característica que no se ha caracterizado más con una característica particularmente preferida, etcétera, se encuentra implícitamente comprendida incluso cuando esta combinación no se menciona expresamente.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención aunque no deben considerarse de ninguna manera como restrictivos respecto de la idea de la invención.

Ejemplos

20 En los ejemplos se muestra ahora la resistencia mejorada al envejecimiento de las composiciones de la invención con partículas envueltas de hidróxido de metal.

Ejemplo 1 (materias primas)

Elastollan 1185A10: TPU de dureza Shore 85A de BASF Polyuretanes GmbH, Elastogranstrasse 60, 49448 Lemförde, a base de politetrahidrofurano (PTHF) 1000, 1,4-Butandiol, MDI.

25 Martinal OL 104 LEO: Hidróxido de aluminio sin recubrimiento, Martinswerk GmbH, Kölner Strasse 110, 50127 Bergheim, contenido [%] de $\text{Al}(\text{OH})_3 \approx 99.4$, tamaño de partícula (difracción de láser, Cilas) [μm] D50: 1.7 - 2.1; superficie específica (BET) [m^2/g]: 3 - 5.

30 Apyral 40 CD: Hidróxido de aluminio sin recubrimiento, Nabaltec AG, Alustrasse 50 - 52 D-92421 Schwandorf, contenido [%] de $\text{Al}(\text{OH})_3 \approx 99.5$, tamaño de partícula (difracción de láser) [μm] D50: 1,3, superficie específica /Specific Surface Area (BET) [m^2/g]: 3,5.

Apyral 40 HS1: Hidróxido de aluminio con un recubrimiento superficial hidrófugo a base de aproximadamente 1% de hexadecilsilano, Nabaltec AG, Alustrasse 50 - 52, D-92421 Schwandorf, contenido [%] de $\text{Al}(\text{OH})_3 \approx 99.5$, tamaño de partícula (difracción de láser) [μm] D50: 1,4, superficie específica /Specific Surface Area (BET) [m^2/g]: 3,5.

35 Magnifin H5 MV: hidróxido de magnesio con un recubrimiento superficial hidrófugo, Martinswerk GmbH, Kölner Strasse 110, 50127 Bergheim, contenido [%] de $\text{Mg}(\text{OH})_2 > 99.8$, tamaño de partícula (difracción de láser) [μm] D50: 1,6-2; superficie específica (BET) [m^2/g]: 2-5.

Nanofil 15: filossilicato nano-dispersable, modificado de modo orgánico, a base de bentonita natural, Rockwood Clay Additives GmbH, Stadtwaldstraße 44, D-85368 Moosburg, polvo, tamaño medio de grano D50 = 40 μm , es decir al menos 50% de las partículas son menores que 40 μm .

40 Fyrolflex RDP: Resorcinol bis (difenil fosfato), CAS #: 125997-21-9, Supresta Netherlands B.V., Office Park De Hoef, Hoefseweg 1, 3821 AE Amersfoort Países Bajos.

Ejemplo 2 (resistencia al envejecimiento)

45 A fin de valorar la resistencia al envejecimiento por oxidación se almacena un espécimen de ensayo a 113 °C durante 7 días y a 121 °C durante 7 días en un horno de aire circulante y a continuación se determinan los parámetros mecánicos. Los resultados se recopilan en las siguientes tablas 2 y 3.

Ejemplo 3 (Composiciones)

En las siguientes tablas se exponen las composiciones en las cuales las materias primas individuales se indican en partes en peso (pp). Las mezclas subdivididas respectivamente con un extrusor de hélice doble tipo ZE 40 A de la

ES 2 566 352 T3

empresa Berstorff con una longitud de procesamiento de 35 D se prepararon en 10 empaques y a continuación se extrudieron con un extrusor de hélice sencilla tipo Arenz con un tornillo de tres zonas con sección de mezcla (proporción de tornillo 1:3) para producir láminas con un espesor de 1,6 mm.

Tabla 1

Número de ensayo	Partes en peso [PP]	1 Ejemplo comparativo	2 Ejemplo comparativo	3 Mezcla según la invención	4 Mezcla según la invención	5 Mezcla según la invención
Elastollan 1185A10	[PP]	51	51	51	51	51
Fyrolflex RDP	[PP]	10	10	10	10	10
Nanofil 15	[PP]	5	5	5	5	5
Martinal OL 104 LEC	[PP]	34				17
Apyral 40 CD	[PP]		34			
Apyral 40 HS1	[PP]			34		
Magnifin H5MV	[PP]				34	17

Tabla 2

	Número de ensayo:		1	2	3	4	5
Propiedades	Reglamento	Unidad					
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	26	22	26	29	29
Alargamiento hasta rasgado		[%]	660	650	610	570	570
Después de envejecimiento 7d/ 113°C							
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	16	15	21	25	22
Modificación de resistencia a la tracción		[%]	-38	-32	-19	-14	-24
Alargamiento hasta rasgado	DIN 53504	[%]	650	700	730	690	690
Modificación de alargamiento hasta rasgado		[%]	+14	+8	+20	+21	+21

Tabla 3

Propiedades			1	2	3	4	5
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	24	22	29	29	29
Alargamiento hasta rasgado		[%]	660	640	610	570	570
Después de envejecimiento 7d/ 121°C							
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	10	9	17	21	19
Modificación de resistencia a la tracción		[%]	-58	-59	-41	-28	-34
Alargamiento hasta rasgado	DIN 53504	[%]	430	450	610	660	650
Modificación de alargamiento hasta rasgado		[%]	-35	-30	0	16	14

5 Las mezclas 1 y 2 son ejemplos comparativos en los cuales se emplearon hidróxidos de metal que no estaban recubiertos.

10 Las mezclas 3-5 son de acuerdo con la invención y muestran que el empleo de hidróxidos de metal recubiertos disminuye de manera significativa la reducción de resistencia por tratamiento térmico, es decir que se mejora ostensiblemente la resistencia al envejecimiento por oxidación. El efecto según la invención se presenta también cuando la mezcla contiene, adicionalmente al hidróxido de metal no recubierto, ésteres de ácido fosfórico y filosilicato.

Ejemplo 4 (propiedades ignífugas)

15 A fin de atribuir una mejor propiedad ignífuga a la modalidad de la invención del ensayo 3, en la cual se encuentra contenido, al menos en calidad de otro componente en el poliuretano termoplástico (TPU) ignífugo, un hidróxido de metal, al menos parcialmente recubierto, al menos un agente ignífugo que contiene fosfato y al menos un filosilicato y/o una hidrotalcita, se hace además una comparación con el ensayo 6. La composición del ensayo 6 puede tomarse de la siguiente tabla 4.

Tabla 4

Número de ensayo		3	6
	Partes en peso [PP]	Mezcla según la invención	Ejemplo comparativo
Elastollan 1185A10	[PP]	51	51
Fyrolflex RDP	[PP]	10	11
Nanofil 15	[PP]	5	0
Apyral 40 HS1	[PP]	34	38

20 A fin de valorar la propiedad ignífuga, se ensaya un espécimen de ensayo con un espesor de 5 mm horizontalmente a una intensidad de irradiación de 35 kW/m² en el calorímetro de cono según la ISO 5660 parte 1 y parte 2 (2002-12).

ES 2 566 352 T3

Los especímenes de ensayo para las mediciones de cono, con dimensiones de 200x150x5mm, se moldearon por inyección en un Arburg 520S con un diámetro de tornillo de 30 mm (zona 1 - zona 3: 180°C, zona 4 - zona 6: 185°C). Las placas se aserraron luego al tamaño necesario para la medición de cono.

Tabla 5

	Número de ensayo:		3	6
Propiedades	Reglamento	Unidad		
Momento de ignición (Time to Ignition)		[s]	72	91
Liberación de calor total (THR, Total Heat Release)	ISO 5660 parte 1	[MJ/m ²]	116	130
Liberación de calor máxima (PHRR, Peak of Heat Release Rate)		[kW/m ²]	215	497
PHRR/tig		[kWm ⁻² s ⁻¹]	2,99	5,46

5

De acuerdo con Petrella (Petrella R.V., The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data (La evaluación de riesgos de incendio a escala plena a partir de datos de calorímetro de cono), Journal of Fire Science, 12 (1994), p. 14) el cociente de liberación de calor máxima y momento de ignición es una medida de cómo contribuye el material correspondiente a un fuego rápidamente creciente. Además, toda la liberación de calor es una medida de cómo el material correspondiente contribuye a un fuego que se mantiene por largo tiempo.

10

Los resultados de la medición de calorímetro de cono de los ensayos 3 y 6 se representan gráficamente en un gráfico de Petrella, el cual se reproduce en la figura 1. En este caso, sobre el eje x se pone en la tendencia del material a contribuir a un fuego rápidamente creciente (PHRR/tig) con la unidad [kW/m²s]. Sobre el eje y se pone la tendencia del material a contribuir a un fuego que se mantiene por largo tiempo (THR) con la unidad [MJ/m²]. En esto, los materiales con mejores características ignífugas tienen valores de x e y tan pequeños como sea posible. Los resultados de los ensayos 3 y 6 pueden tomarse de la tabla 5.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Poliuretano termoplástico ignífugo a base de al menos un diisocianato y al menos una sustancia reactiva con isocianato, que contiene al menos un agente ignífugo, caracterizado porque un agente ignífugo es un hidróxido de metal el cual está rodeado al menos parcialmente por un recubrimiento, y como otro agente ignífugo se encuentra contenido al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, el cual es un derivado del ácido fosfórico, ácido fosfónico y/o ácido fosfínico y además están contenidos una hidrotalcita y/o un filosilicato.
2. Poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el agente ignífugo que contiene fósforo es líquido a 21 °C.
- 10 3. Poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidróxidos de metal es hidróxido de aluminio, hidróxido de óxido de aluminio o hidróxido de magnesio o una mezcla de estos hidróxidos.
4. Poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidróxido de metal es hidróxido de aluminio.
5. Poliuretano de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque el hidróxido de metal tiene una superficie específica de 2 m²/g a 9 m²/g.
- 15 6. Poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque más del 50% de los hidróxidos de metal rodeados al menos parcialmente con un recubrimiento tienen una extensión máxima de menos de 10 µm.
- 20 7. Poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento alrededor del hidróxido de metal está compuesto de un polímero, un ácido graso o un derivado de ácido graso y se basa en un compuesto de órgano-silano.
8. Poliuretano de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque el recubrimiento se basa en hexadecilsilano.
9. Poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el filosilicato es un filosilicato con intercalación orgánica o una hidrotalcita con intercalación orgánica.
- 25 10. Poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la suma de los porcentajes en peso (% en peso) de todos los agentes ignífugos y del filosilicato y/o de la hidrotalcita en el poliuretano es de 10 % en peso hasta 80 % en peso y este porcentaje en peso se refiere a la suma del peso del al menos un diisocianato, de la al menos una sustancia reactiva con isocianato y opcionalmente del al menos un extensor de cadena, así como opcionalmente del al menos un catalizador.
- 30 11. Poliuretano de acuerdo con una reivindicación anterior, caracterizado porque la proporción en peso del agente ignífugo que contiene fósforo al hidróxido de metal y al filosilicato y/o hidrotalcita es de 9 a 34 a 5.
12. Poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sustancia reactiva con isocianato tiene un peso molecular medio entre 500 g/Mol y 6 x10³ g/Mol.
- 35 13. Poliuretano de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque la sustancia reactiva con isocianato es un poliéter-poliol.
14. Uso de un poliuretano de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para la preparación de revestimientos de cables.
- 40 15. Método para la preparación de un poliuretano termoplástico a base de una mezcla de al menos un diisocianato y al menos una sustancia reactiva con isocianato, el cual contiene al menos un agente ignífugo, caracterizado porque en una primera etapa es un poliuretano termoplástico a base de una mezcla de al menos un diisocianato y al menos una sustancia reactiva con isocianato, y a este poliuretano termoplástico, en al menos otra etapa, se adiciona al menos un agente ignífugo que es un hidróxido de metal, el cual está recubierto al menos parcialmente por un recubrimiento, además se adiciona al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, el cual es un derivado del ácido fosfórico, ácido fosfónico y/o ácido fosfínico y adicionalmente se adicionan hidrotalcita y/o filosilicato.
- 45 16. Método para la preparación de un poliuretano de acuerdo con la reivindicación precedente caracterizado porque el agente ignífugo que contiene fósforo es líquido a 21 °C.
17. Uso de una mezcla de al menos un hidróxido de metal, que está rodeado al menos parcialmente por un recubrimiento, de al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, el cual es un derivado de ácido fosfórico, ácido fosfónico y/o ácido fosfínico, y además de hidrotalcita y/o filosilicato como agente ignífugo en un poliuretano.

Fig. 1

