(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 622 890**

(51) Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)
H01B 3/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.07.2013** **PCT/EP2013/065791**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014** **WO14016406**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2013** **E 13741769 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017** **EP 2877537**

(54) Título: **Poliuretano termoplástico ignifugado a base de hidróxidos de metal y poliesteroles**

(30) Prioridad:

27.07.2012 EP 12178239

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2017

(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 y
MÖLLER, SABINE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 622 890 T3

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

DESCRIPCIÓN

Poliuretano termoplástico ignifugado a base de hidróxidos de metal y poliesteroles

La presente invención se refiere a composiciones que contienen al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC.

Desde hace mucho tiempo se conocen los poliuretanos termoplásticos ignifugados. Para muchas aplicaciones es necesaria la adición de agentes ignífugos. A este respecto, a los poliuretanos termoplásticos (TPU) se les pueden añadir mediante mezclado agentes ignífugos tanto con halógenos como sin halógenos. A este respecto, los poliuretanos termoplásticos ignifugados sin halógenos tienen por regla general la ventaja de que al quemarse generan gases de combustión menos tóxicos y menos corrosivos. TPU ignifugados sin halógenos se describen por ejemplo en los documentos EP 0 617 079 A2, WO 2006/121549 A1 o WO 03/066723 A2.

Para la protección ignífuga sin halógenos de poliuretanos termoplásticos pueden usarse agentes ignífugos que contienen nitrógeno y/o que contienen fósforo, que se dan a conocer por ejemplo en los documentos EP 0 617 079 A2, WO 2006/121549 A1 o WO 03/066723 A2. En el documento WO 2006/121549 A1 se dan a conocer por ejemplo poliuretanos termoplásticos ignifugados, que contienen compuestos de fósforo como agente ignífugo. Como poliuretanos termoplásticos adecuados se mencionan también los que se producen con el uso de poliésteres, poliéteres, policarbonatos o mezclas de los mismos. Igualmente se dan a conocer policarbonatos adecuados. El uso exclusivo de agentes ignífugos que contienen fósforo con frecuencia no puede garantizar una protección ignífuga suficiente. El uso de agentes ignífugos que contienen nitrógeno solos o en combinación con agentes ignífugos que contienen fósforo por el contrario da como resultado, como se muestra en el estado de la técnica, poliuretanos termoplásticos bien ignifugados, pero también tiene la desventaja de que por los compuestos que contienen nitrógeno también pueden liberarse gases de combustión tóxicos tales como HCN u óxidos de nitrógeno.

Para la protección ignífuga sin halógenos de poliuretanos termoplásticos también pueden emplearse hidróxidos de metal solos o en combinación con agentes ignífugos que contienen fósforo y/o filosilicatos.

También el documento EP 1 167 429 A1 se refiere a poliuretanos termoplásticos ignifugados para recubrimientos de cables. Las composiciones contienen un poliuretano, preferiblemente un poliuretano basado en poliéter, hidróxido de aluminio o de magnesio y éster del ácido fosfórico.

También el documento EP 1 491 580 A1 da a conocer poliuretanos termoplásticos ignifugados para recubrimientos de cables. Las composiciones contienen un poliuretano, en particular un poliéter, hidróxido de aluminio o de magnesio, éster del ácido fosfórico así como filosilicatos, por ejemplo bentonita.

En el documento EP 2 374 843 A1 se dan a conocer por ejemplo poliuretanos termoplásticos ignifugados en particular a base de poliéteres para recubrimientos de cables con buena resistencia al envejecimiento. Las composiciones contienen un poliuretano y un óxido inorgánico. Como agente ignífugo pueden mencionarse hidróxido de aluminio o de magnesio, éster del ácido fosfórico, filosilicatos o mezclas de los mismos.

El documento DE 103 43 121 A1 da a conocer poliuretanos termoplásticos ignifugados, que contienen un hidróxido de metal, en particular hidróxido de aluminio y/o de magnesio. Los poliuretanos termoplásticos se caracterizan por su peso molecular. Las composiciones pueden contener fosfatos o fosfonatos adicionales. Con respecto a las sustancias de partida para la síntesis de los poliuretanos termoplásticos se dan a conocer como compuestos reactivos frente a isocianatos aparte de poliesteroles y polieteroles también policarbonatodioles, prefiriéndose polieterpolioles. No se mencionan ejemplos de policarbonatodioles. Según el documento DE 103 43 121 A1 pueden emplearse en vez de un poliol también mezclas de diferentes polioles. Aparte de eso se dan a conocer altos niveles de cargas, es decir grandes proporciones de hidróxidos de metal y componentes sólidos adicionales en el poliuretano termoplástico, que conducen al empeoramiento de las propiedades mecánicas.

También en el documento WO 2011/050520 A1 se dan a conocer poliuretanos termoplásticos ignifugados, que contienen un hidrato de metal y un compuesto de fósforo especial como agente ignífugo. Como hidratos de metal adecuados se mencionan hidróxido de aluminio y/o de magnesio. Como poliuretanos termoplásticos adecuados se mencionan en el documento WO 2011/050520 A1 también poliuretanos termoplásticos a base de poliésteres, mencionándose los poliuretanos termoplásticos a base de poliesterdioles solo de manera general y no mencionándose ejemplos. Igualmente, los documentos WO 2011/147068 A1 y WO 2011/150567 A1 se refieren a poliuretanos termoplásticos ignifugados.

Una desventaja de mezclas a base de poliuretanos termoplásticos en combinación con hidróxidos de metal es una escasa resistencia al envejecimiento, que hace que estos materiales parezcan inadecuados para muchos campos

de aplicación. Para mejorar la resistencia al envejecimiento, se añaden por ejemplo según el documento EP 2 374 843 A1 óxidos poco solubles de metales di- y trivalentes. Sin embargo, mediante la adición de sustancias sólidas adicionales se empeoran las propiedades mecánicas de los poliuretanos termoplásticos.

Partiendo del estado de la técnica, la presente invención se basó según esto en el objetivo de proporcionar poliuretanos termoplásticos ignifugados, que presenten una buena resistencia al envejecimiento y muestren buenas propiedades ignífugas.

Según la invención este objetivo se soluciona mediante una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, conteniendo la composición al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos.

A este respecto, la determinación del peso molecular de los poliuretanos termoplásticos tiene lugar en el marco de la presente invención por medio de GPC. La determinación del peso molecular tiene lugar según el ejemplo 1 (dos columnas de GPC conectadas una detrás de otra: PSS-Gel; 100A; 5 μ; 300*8 mm, Jordi-Gel DVB; MixedBed; 5 μ; 250*10 mm; temperatura de columna 60ºC; flujo 1 ml/min; detector de IR). A este respecto, la calibración tiene lugar con poli(metacrilato de metilo) (EasyCal; empresa PSS, Mainz), como eluyente se usa dimetilformamida.

Sorprendentemente se encontró que las composiciones según la invención presentan con respecto a las composiciones conocidas en el estado de la técnica propiedades mejoradas, por ejemplo una resistencia al envejecimiento mejorada. Aparte de eso, las composiciones según la invención presentan buenas propiedades con respecto a las densidades de gases de combustión así como una buena resistencia al fuego. Las propiedades mecánicas de las composiciones según la invención son igualmente buenas. Una medida para las propiedades mecánicas es por ejemplo la resistencia a la tracción o el alargamiento a la rotura de los cuerpos moldeados producidos a partir de las composiciones según la invención frente al envejecimiento. La resistencia a la tracción se determina según la norma DIN 53504.

Se encontró, que las propiedades mecánicas de una composición comparable que contiene un poliuretano termoplástico con un peso molecular promedio en peso de menos de 50.000 g/mol, medido por medio de GPC, no son suficientes para muchas aplicaciones. Composiciones comparables que contienen un poliuretano termoplástico con un peso molecular promedio en peso de más de 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, son difíciles de procesar, de modo que también estas son inadecuadas para la mayoría de las aplicaciones. Aparte del al menos un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, el al menos un hidróxido de metal y el al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, la composición según la invención puede contener aditivos adicionales.

Preferiblemente la composición según la invención no presenta óxidos inorgánicos, no entendiéndose por el término “óxidos inorgánicos” en el marco de la presente invención ningún hidróxido de metal. En particular las composiciones según la invención preferiblemente no contienen óxidos inorgánicos de magnesio, calcio, bario, estroncio, boro, aluminio y zinc.

Según una forma de realización preferida, la presente invención se refiere según esto a composiciones que contienen al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en las que la composición está libre de óxidos inorgánicos de magnesio, calcio, bario, estroncio, boro, aluminio y zinc.

Por el término “libre de” se entiende en el marco de la presente invención que la composición contiene menos de 1000 ppm del respectivo compuesto.

Según la invención, la composición contiene como componentes adicionales al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos. Las composiciones que contienen al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos presentan en particular buenas propiedades ignífugas y una buena resistencia al envejecimiento.

Según esto, la presente invención se refiere a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal, al menos un agente ignífugo que contiene fósforo y al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC.

Filosilicatos/hidrotalcita

Principalmente, en el marco de la presente invención, todos los filosilicatos son adecuados, por ejemplo minerales de dos capas tales como caolinita y serpentina, minerales de tres capas tales como montmorillonita o mica y minerales de arcilla tales como bentonitas. Las composiciones según la invención contienen preferiblemente bentonita o mezclas de bentonitas y filosilicatos adicionales o hidrotalcita.

Según una forma de realización preferida adicional se emplean filosilicatos intercalados. Los filosilicatos de partida para estos filosilicatos intercalados son preferiblemente esmectitas con capacidad de hinchamiento, tales como montmorillonita, hectorita, saponita, beidellita o bentonita.

En el marco de la presente invención, son especialmente adecuados los filosilicatos intercalados orgánicamente, que tienen una distancia entre capas de aproximadamente 1,5 nm a 4 nm. Preferiblemente estos filosilicatos están intercalados con compuestos de amonio cuaternario, aminas protonadas, iones fosfonio orgánicos y/o ácidos aminocarboxílicos.

La composición según la invención también puede contener hidrotalcita o al menos un filosilicato e hidrotalcita. La hidrotalcita también posee una construcción en capas. La hidrotalcita incluye también comblainita, desautelsita, piroaurita, reevesita, sergeevita, stichtita y takovita. Una hidrotalcita preferida en el marco de la presente invención se basa en aluminio y magnesio y está neutralizada con hidróxido, nitrato y/o iones carbonato en las capas intermedias. Una hidrotalcita preferida según la invención presenta la fórmula molecular $Mg_6Al_2[(OH)_{16}|CO_3] \cdot 4H_2O$.

Las hidrotalcitas contenidas en las composiciones según la invención están preferiblemente intercaladas orgánicamente, es decir los aniones, que se encuentran en las capas intermedias, preferiblemente el catión hidróxido, se intercambian al menos parcialmente por aniones orgánicos. Los aniones orgánicos preferidos en el marco de la presente invención son aniones de ácidos grasos y/o ácidos grasos hidrogenados.

Los filosilicatos intercalados orgánicamente e hidrotalcitas intercaladas orgánicamente pueden procesarse bien en las composiciones según la invención. Por ejemplo, en el caso del mezclado de filosilicatos intercalados orgánicamente y/o hidrotalcitas intercaladas orgánicamente con el poliuretano termoplástico se logra una distribución uniforme de los filosilicatos y/o de la hidrotalcita.

Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización preferida también a composiciones que contienen al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, que contiene al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos, en las que el filosilicato es un filosilicato intercalado orgánicamente y/o la hidrotalcita es una hidrotalcita intercalada orgánicamente.

Según una forma de realización preferida adicional, la presente invención se refiere también a composiciones que contienen al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en las que el filosilicato es bentonita.

El al menos un filosilicato o hidrotalcita o la mezcla de los mismos está contenido en la composición según la invención preferiblemente en una cantidad en el intervalo de desde el 0,5% en peso hasta el 20% en peso, preferiblemente del 3% en peso al 15% en peso, y de manera especialmente preferible con del 3% en peso al 8% en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

Según esto, la presente invención según una forma de realización preferida adicional también se refiere a composiciones que contienen al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, que contienen el al menos un filosilicato o hidrotalcita o la mezcla de los mismos en una cantidad en el intervalo de desde el 0,5% en peso hasta el 20% en peso, con respecto a la composición total.

Todos los demás datos de peso de los componentes se refieren igualmente a la composición total a menos que se exponga de otra manera. A este respecto, la cantidad de los componentes contenidos en la composición se elige de tal manera que la suma de todos los componentes de la composición da como resultado el 100% en peso a menos que se exponga de otra manera.

Poliuretanos termoplásticos

Los poliuretanos termoplásticos se conocen principalmente. La producción tiene lugar de manera habitual mediante la reacción de los componentes (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a isocianatos y dado el caso (c) agentes de extensión de cadena dado el caso en presencia de al menos un (d) catalizador y/o (e) adyuvantes y/o aditivos habituales. Los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, (c) agentes de extensión de cadena también se mencionan individual o conjuntamente como componentes estructurales.

Las composiciones según la invención contienen al menos un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC. Según esto, para la producción de los poliuretanos contenidos en las composiciones según la invención se emplea como componente (b) al menos un poliesterdiol.

Como isocianatos orgánicos (a) se emplean preferiblemente isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, de manera especialmente preferible isocianatos aromáticos. Se prefieren adicionalmente diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metil-pentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetil-difenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno. De manera especialmente preferible se emplea 4,4'-MDI.

Según esto, la presente invención según una forma de realización preferida también se refiere a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que el diisocianato es un diisocianato aromático.

Como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) se emplea según la invención al menos un poliesterdiol.

Principalmente pueden emplearse según la invención todos los poliesterdioles adecuados.

Los poliesterdioles adecuados pueden producirse por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos con de 8 a 12 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos se consideran por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse a este respecto tanto individualmente como en mezcla entre sí. En vez de los ácidos dicarboxílicos libres también pueden emplearse los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, como por ejemplo ésteres de ácido dicarboxílico de alcoholes con de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácido dicarboxílico. Ejemplos de alcoholes di- y multivalentes, en particular dioles, son etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano, preferiblemente etilenglicol, 1,3-propanodiol, metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol. Según la invención son adecuados por ejemplo también poliesterdioles de lactonas, por ejemplo ε-caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω-hidroxicaproico y ácidos hidroxibenzoicos.

Las condiciones de reacción de ácido carboxílico y alcohol se eligen habitualmente de tal manera que los poliesteroles resultantes no presenten grupos ácido libres. Habitualmente los poliesteroles resultantes presentan una funcionalidad real de desde 1,9 hasta 2,1, preferiblemente de 2,0.

Para la producción de los poliesteroles pueden policondensarse las mezclas de ácidos y alcoholes sin catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, convenientemente en una atmósfera de gases inertes, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio o argón. La policondensación puede tener lugar a temperaturas de desde 150 hasta 250ºC, preferiblemente de 180 a 220ºC dado el caso a presión reducida. La policondensación se continúa habitualmente hasta un índice de acidez deseado, que es ventajosamente menor de 10, preferiblemente menor de 2. Para la producción de los poliesteroles se policondensan ácidos y alcoholes habitualmente en una razón molar de desde 1:1 hasta 1,8, preferiblemente de 1:1,05 a 1,2.

En particular, en el marco de la presente invención se emplean preferiblemente poliesterdioles de ε-caprolactona y productos de condensación de ácido adípico o ácido sebácico con al menos un alcohol seleccionado del grupo que

consiste en etilenglicol, 1,3-propanodiol, metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol como poliesterdioles.

Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización preferida también a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que el poliesterdiol se selecciona de poliesterdioles de ε-caprolactona y productos de condensación de ácido adípico o ácido sebácico con al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,3-propanodiol, metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.

Según una forma de realización preferida adicional, la presente invención también se refiere a composiciones, tal como se describe anteriormente, que contienen al menos un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, en las que el poliesterdiol se selecciona de poliesterdioles de ε-caprolactona y productos de condensación de ácido adípico o ácido sebácico con al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,3-propanodiol, metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol y el diisocianato es un diisocianato aromático.

Preferiblemente los poliesterdioles empleados presentan un peso molecular promedio en número Mn en el intervalo de desde 500 hasta 4000, determinado a través de GPC, preferiblemente en el intervalo de desde 650 hasta 3500, determinado a través de GPC, de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 800 hasta 3000, determinado a través de GPC. El experto en la técnica conoce condiciones adecuadas para la determinación del peso molecular por medio de GPC.

Como agentes de extensión de cadena (c) pueden emplearse preferiblemente compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de desde 0,05 kg/mol hasta 0,499 kg/mol, preferiblemente compuestos difuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodioles con de 2 a 10 átomos de C en el resto alquileno, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con de 3 a 8 átomos de carbono, especialmente 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, preferiblemente oligo- y/o polipropilenglicoles correspondientes, en cuyo caso también pueden emplearse mezclas de los agentes de extensión de cadena. Preferiblemente los compuestos (c) tienen solo grupos hidroxilo primarios, se prefiere muy especialmente el 1,4-butanodiol.

Los catalizadores (d) que aceleran especialmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo del compuesto reactivo frente a isocianatos (b) y el agente de extensión de cadena (c), en una forma de realización preferida son aminas terciarias, especialmente trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabiciclo-(2,2,2)-octano; en otra forma de realización preferida, estos son compuestos organometálicos tales como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, preferiblemente acetilacetonato de hierro (III), compuestos de estaño, preferiblemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, preferiblemente diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o sales de bismuto en las que el bismuto se encuentra preferiblemente en los grados de oxidación 2 o 3, especialmente 3. Se prefieren sales de ácidos carboxílicos. Como ácidos carboxílicos se usan preferiblemente ácidos carboxílicos con de 6 a 14 átomos de carbono, de manera especialmente preferible con de 8 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de sales de bismuto adecuadas son neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto. Los catalizadores (d) se emplean preferiblemente en cantidades de desde 0,0001 hasta 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto reactivo frente a isocianatos (b). Preferiblemente se emplean catalizadores de estaño, especialmente dioctoato de estaño.

Además de los catalizadores (d), pueden añadirse a los componentes estructurales (a) a (c) también adyuvantes (e) habituales. Pueden mencionarse, por ejemplo, sustancias tensioactivas, agentes de carga, agentes ignífugos adicionales, agentes de nucleación, estabilizantes de oxidación, adyuvantes de lubricación y desmoldeo, colorantes y pigmentos, dado el caso estabilizantes, por ejemplo frente a hidrólisis, luz, calor o decoloración, agentes de carga inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes. Los adyuvantes y aditivos adecuados pueden extraerse por ejemplo del Kunststoffhandbuch, tomo VII, publicado por Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, Múnich 1966 (p. 103-113).

Procedimientos de producción adecuados para poliuretanos termoplásticos se dan a conocer por ejemplo en los documentos EP 0922552 A1, DE 10103424 A1 o WO 2006/072461 A1. La producción tiene lugar habitualmente en un dispositivo de banda transportadora o una prensa extrusora de reacción, pero también puede tener lugar a escala de laboratorio, por ejemplo en el procedimiento de moldeo manual. Dependiendo de las propiedades materiales de los componentes, estos se mezclan directamente entre sí o se mezclan previamente y/o se hacen reaccionar previamente componentes individuales, por ejemplo para producir prepolímeros y solamente después se someten a

la poliadición. En otra forma de realización, en primer lugar se prepara un poliuretano termoplástico a partir de los componentes estructurales, dado el caso con un catalizador, en el que dado el caso pueden estar incorporados además adyuvantes. En este material se incorpora entonces al menos un agente ignífugo y se distribuye de manera homogénea. La distribución homogénea tiene lugar preferiblemente en una prensa extrusora, preferiblemente en una prensa extrusora de doble husillo. Para ajustar la dureza de los TPU pueden variarse las cantidades empleadas de los componentes estructurales (b) y (c) en proporciones molares relativamente amplias, incrementándose la dureza habitualmente con el contenido creciente del agente de extensión de cadena (c).

Para la producción de poliuretanos termoplásticos, por ejemplo los que tienen una dureza Shore A de menos de 95, preferiblemente una dureza Shore A de desde 95 hasta 75, de manera especialmente preferible de aproximadamente 85 A, pueden usarse, por ejemplo, los compuestos de polihidroxilo esencialmente bifuncionales (b) y los agentes de extensión de cadena (c) ventajosamente en razones molares de desde 1:1 hasta 1:5, preferiblemente de desde 1:1,5 hasta 1:4,5, de modo que las mezclas resultantes de los componentes estructurales (b) y (c) tengan un peso equivalente de hidroxilo mayor de 200 y especialmente de desde 230 hasta 450, mientras que para la producción de TPU más duros, por ejemplo los que tienen una dureza Shore A de más de 98, preferiblemente una dureza Shore D de desde 55 hasta 75, las proporciones molares de (b):(c) se encuentran en el intervalo de desde 1:5,5 hasta 1:15, preferiblemente de desde 1:6 hasta 1:12, de modo que las mezclas obtenidas de (b) y (c) presentan un peso equivalente de hidroxilo de desde 110 hasta 200, preferiblemente de desde 120 hasta 180.

Para la producción de los poliuretanos termoplásticos según la invención se hacen reaccionar los componentes estructurales (a), (b) y (c) preferiblemente en presencia de catalizadores (d) y dado el caso agentes auxiliares y/o aditivos (e) en tales cantidades, que la razón de equivalencia de grupos NCO de los diisocianatos (a) con respecto a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c) asciende a de 0,9 a 1,1:1, preferiblemente de 0,95 a 1,05:1 y en particular aproximadamente de 0,96 a 1,0:1.

La composición según la invención contiene el al menos un poliuretano termoplástico en una cantidad en el intervalo de desde el 20% en peso hasta el 90% en peso, con respecto a la composición total, preferiblemente en el intervalo de desde el 30% en peso hasta el 75% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 40% en peso hasta el 60% en peso y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde el 45% en peso hasta el 55% en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

En una forma de realización, para la producción de las composiciones según la invención se procesan poliuretano termoplástico y agente ignífugo en una etapa de trabajo. En otras formas de realización preferidas, para la producción de las composiciones según la invención en primer lugar se producen con una prensa extrusora de reacción, un dispositivo de banda transportadora u otros dispositivos adecuados un poliuretano termoplástico, preferiblemente como granulado, en el que entonces en al menos una etapa de trabajo adicional, o también varias etapas de trabajo, se incorpora al menos un agente ignífugo adicional.

El mezclado del poliuretano termoplástico con el al menos un agente ignífugo, en particular con el al menos un hidróxido de metal, el al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, y dado el caso con al menos un filosilicato y/o hidrotalcita, tiene lugar en un dispositivo de mezclado, que es preferiblemente una amasadora interna o una prensa extrusora, preferiblemente una prensa extrusora de doble husillo. El hidróxido de metal es preferiblemente un hidróxido de aluminio. En una forma de realización 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 21ºC. En otra forma de realización preferida del uso de una prensa extrusora, el agente ignífugo incorporado es líquido a una temperatura que existe en dirección de flujo del material de llenado en la prensa extrusora detrás del punto de llenado.

Según la invención, el poliuretano termoplástico en la composición según la invención presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol. Este peso molecular es el peso molecular del poliuretano termoplástico en la composición, es decir tras la producción de la composición según la invención. El peso molecular del poliuretano termoplástico en la composición según la invención puede desviarse del peso molecular del poliuretano termoplástico empleado para la producción de la composición según la invención. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del al menos un poliuretano termoplástico en la composición según la invención se encuentra en el intervalo de desde 60.000 g/mol hasta 150.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de desde 70.000 g/mol hasta 135.000 g/mol, de manera especialmente preferible de desde 80.000 g/mol hasta 120.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de desde 90.000 g/mol hasta 110.000 g/mol.

Tal como se describe anteriormente, la determinación del peso molecular de los poliuretanos termoplásticos tiene lugar a este respecto en el marco de la presente invención por medio de GPC según el ejemplo 1 (dos columnas de GPC conectadas una detrás de otra: PSS-Gel; 100A; 5 μ; 300*8 mm, Jordi-Gel DVB; MixedBed; 5 μ; 250*10 mm; temperatura de columna 60ºC; flujo 1 ml/min; detector de IR). A este respecto, la calibración tiene lugar con poli(metacrilato de metilo) (EasyCal; empresa PSS, Mainz), como eluyente se usa dimetilformamida.

Según una forma de realización preferida adicional, la presente invención según esto también se refiere a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, tal como se describe anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 90.000 g/mol hasta 110.000 g/mol, medido por medio de GPC.

Hidróxido de metal

La composición según la invención contiene al menos un hidróxido de metal. En caso de fuego los hidróxidos de metal liberan exclusivamente agua y por tanto no forman productos de gases de combustión tóxicos o corrosivos. Aparte de eso, estos hidróxidos pueden reducir la densidad de gas de combustión en caso de fuego. Sin embargo, la desventaja de estas sustancias es que dado el caso promueven la hidrólisis de poliuretanos termoplásticos y también influyen en el envejecimiento oxidativo de los poliuretanos.

En el marco de la presente invención son adecuados preferiblemente hidróxidos de magnesio, calcio, zinc y/o aluminio o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente el hidróxido de metal seleccionado del grupo que consiste en hidróxidos de aluminio, oxihidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización adicional también a composiciones que contienen al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en las que el hidróxido de metal se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de aluminio, oxihidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

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

Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización adicional también a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que el hidróxido de metal es hidróxido de aluminio.

La proporción del al menos un hidróxido de metal en las composiciones según la invención se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde el 10% en peso hasta el 80% en peso. En caso de niveles de cargas superiores, empeoran las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos correspondientes de manera inaceptable. De esta manera, se reducen especialmente la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura, que son importantes para el aislamiento de cables, hasta una medida inaceptable. Preferiblemente la proporción del hidróxido de metal en la composición según la invención está en el intervalo de desde el 10% en peso hasta el 65% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 20% en peso hasta el 50% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 25% en peso hasta el 40% en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

Los hidróxidos de metal empleados según la invención tienen habitualmente una superficie específica de desde 2 m^2/g hasta 150 m^2/g, sin embargo la superficie específica se encuentra preferiblemente entre 2 m^2/g y 9 m^2/g, más preferiblemente entre 3 m^2/g y 8 m^2/g, de manera especialmente preferible entre 3 m^2/g y 5 m^2/g. La superficie específica se determina con nitrógeno con el método BET según la norma DIN ISO 9277:2003-05.

Hidróxidos de metal recubiertos

Según la invención, la superficie de los hidróxidos de metal puede estar rodeada al menos parcialmente por una envuelta, también denominada revestimiento al menos parcial. La envuelta debe equipararse con el término usado frecuentemente recubrimiento (*coating*) o tratamiento de superficie. La envuelta o bien se adhiere al hidróxido de metal con arrastre de forma o por fuerzas de van der Waals, de manera puramente física, o bien se une químicamente con el hidróxido de metal. Esto sucede mayoritariamente mediante interacción covalente.

El tratamiento de superficie o también la modificación de superficie que conduce a una envuelta alrededor de la parte incluida, en el presente caso el hidróxido de metal, especialmente el hidróxido de aluminio, se describe detalladamente en la bibliografía. Un trabajo fundamental en el que se describen materiales adecuados así como la técnica de recubrimiento, es “Particulate-Filled Polymer Composites” (2ª edición), editado por: Rothon, Roger N., 2003, Smithers Rapra Technology. Particularmente relevante es el capítulo 4. Los materiales correspondientes

pueden adquirirse comercialmente, 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 ácido, preferiblemente con al menos un ácido acrílico o un anhídrido ácido, preferiblemente anhídrido de ácido maleico, ya que estos se adhieren particularmente bien a la superficie del hidróxido de metal.

En el caso del polímero se trata de un polímero o mezclas de polímeros, se prefiere un polímero. Polímeros preferidos son polímeros de mono- y diolefinas, mezclas de las mismas, 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.

Materiales de recubrimiento igualmente preferidos son ácidos orgánicos monoméricos y sus sales, preferiblemente ácidos grasos saturados, menos habituales son los ácidos insaturados. Los ácidos grasos preferidos comprenden de 10 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 22, especialmente de 16 a 20 átomos de carbono; son alifáticos y preferiblemente no tienen dobles enlaces. Se prefiere de manera muy especial el ácido esteárico. Derivados de ácidos grasos preferidos son sus sales, preferiblemente de calcio, aluminio, magnesio o zinc. Se prefiere especialmente calcio, en particular como estearato de calcio.

Otros materiales preferidos que forman una envuelta alrededor del hidróxido de metal, preferiblemente el hidróxido de aluminio, son compuestos de organosilano con la siguiente estructura:

$$(R)_{4-n} \text{ --- } Si \text{ --- } X_n$$

siendo n = 1, 2 ó 3.

X es un grupo hidrolizable que reacciona con la superficie del hidróxido de metal, también denominado grupo de acoplamiento. Preferiblemente, el resto R es un resto de hidrocarburo y se selecciona de tal manera que el compuesto de organosilano pueda mezclarse bien con el poliuretano termoplástico. El resto R está unido con el silicio a través de un compuesto de carbono-silicio hidrolíticamente estable y puede ser reactivo o inerte. Un ejemplo de un resto reactivo, que es preferiblemente un resto hidrocarburo insaturado, es un resto alilo. El resto R es preferiblemente inerte, más preferiblemente es un resto hidrocarburo saturado con de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono y de manera especialmente preferible de 8 a 18 átomos de carbono; más preferiblemente se trata de un resto hidrocarburo alifático que es de cadena ramificada o lineal.

El compuesto de organosilano contiene más preferiblemente sólo un resto R y tiene la fórmula general:

$$R \text{ --- } Si \text{ --- } (X)_3$$

El grupo de acoplamiento X es preferiblemente un halógeno, preferiblemente cloro y, por consiguiente, el reactivo de acoplamiento es un tri-, di- o monoclorosilano. Igualmente, el grupo de acoplamiento X es preferiblemente un grupo alcoxilo, preferiblemente un grupo metoxilo o etoxilo. El resto es muy preferiblemente el radical hexadecilo, preferiblemente con el grupo de acoplamiento metoxilo o etoxilo, y por tanto el organosilano es el hexadecilsilano.

Los silanos se aplican sobre el hidróxido de metal a del 0,1% en peso al 5% en peso, más preferiblemente del 0,5% en peso al 1,5% en peso y de manera especialmente preferible con aproximadamente el 1% en peso con respecto a la cantidad total del hidróxido de metal. Los ácidos y derivados carboxílicos se aplican sobre el hidróxido de metal a del 0,1% en peso al 5% en peso, más preferiblemente a del 1,5% en peso al 5% en peso y de manera especialmente preferible a del 3% en peso al 5% en peso con respecto a la cantidad total del hidróxido de metal.

De los hidróxidos de metal parcialmente rodeados por una envuelta tienen preferiblemente más del 50%, más preferiblemente más del 70%, más preferiblemente más del 90% una extensión máxima de menos de 10 μm, preferiblemente menos de 5 μm, de manera especialmente preferible menos de 3 μm. Al mismo tiempo al menos el 50% de las partículas, preferiblemente al menos el 70%, más preferiblemente al menos el 90% tienen al menos una extensión máxima de más de 0,1 μm, más preferiblemente de más de 0,5 μm y de manera especialmente preferible más de 1 μm.

En el caso de la producción de los poliuretanos termoplásticos de la invención se usan preferiblemente 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 la ventaja de impedir la degradación oxidativa del poliuretano termoplástico surte muy buen efecto. Más preferiblemente, el

recubrimiento del hidróxido de metal también puede realizarse en la zona de llenado de la prensa extrusora, antes de que se añada el poliuretano en una parte colocada aguas abajo de la prensa extrusora.

Según una forma de realización adicional, la presente invención se refiere según esto también a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que el hidróxido de metal está rodeado al menos parcialmente por una envuelta.

Agente ignífugo que contiene fósforo

Las composiciones según la invención contienen al menos un agente ignífugo que contiene fósforo. Según la invención pueden emplearse en principio todos los agentes ignífugos que contienen fósforo conocidos para poliuretanos termoplásticos.

Preferiblemente, en el marco de la presente invención, se emplean derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico o derivados del ácido fosfínico o mezclas de dos o más de estos derivados.

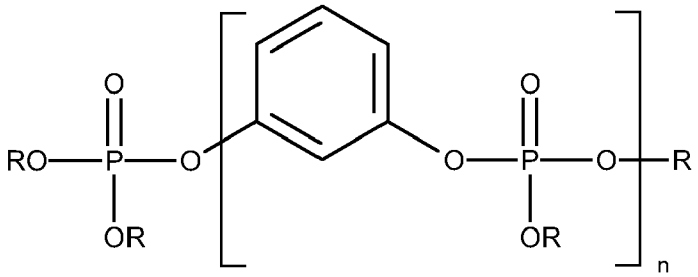
Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización adicional también a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que el agente ignífugo que contiene fósforo se selecciona del grupo que consiste en derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.

Según una forma de realización preferida adicional el agente ignífugo que contiene fósforo es líquido a 21ºC.

Preferiblemente, en el caso de los derivados del ácido fosfórico, ácido fosfónico o ácido fosfínico se trata de sales con cationes orgánicos o inorgánicos o de ésteres orgánicos. Los ésteres orgánicos son derivados de los ácidos que contienen fósforo, en los que al menos un átomo de oxígeno unido directamente al fósforo está esterificado con un resto orgánico. En una forma de realización preferida, el éster orgánico es un éster alquílico, en otra forma de realización preferida es un éster arílico. De manera especialmente preferible todos los grupos hidroxilo del ácido que contiene fósforo correspondiente están esterificados.

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

Preferiblemente, según la invención se emplean como agente ignífugo para los poliuretanos termoplásticos ésteres de ácido fosfórico de fórmula general (I)



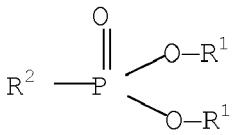
en la que R significa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo, dado el caso sustituidos, y n = de 1 a 15.

Si R en la fórmula general (I) representa un resto alquilo, se consideran especialmente los restos alquilo con de 1 a 8 átomos de C. Como ejemplo de los grupos cicloalquilo puede mencionarse el resto ciclohexilo. Se emplean preferiblemente los ésteres de ácido fosfórico de fórmula general (I) en los que R = fenilo o fenilo sustituido con alquilo. En la fórmula general (I), n significa especialmente 1 o se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 3 hasta 6. Como ejemplos de los ésteres de ácido fosfórico preferidos de fórmula general (I) pueden mencionarse el fosfato de 1,3-fenilen-bis-(difenilo), el fosfato de 1,3-fenilen-bis-(dixilenilo) así como los productos oligoméricos correspondientes con un grado de oligomerización medio de n = de 3 a 6. Un resorcinol preferido es un bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP), que está presente habitualmente en oligómeros.

Agentes ignífugos que contienen fósforo preferidos adicionales son bis-(difenilfosfato) de bisfenol-A (BDP), que está presente habitualmente como oligómero, y fosfato de difenilcresilo (DPK).

Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización adicional también a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que el agente ignífugo que contiene fósforo se selecciona del grupo que consiste en bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP), bis-(difenilfosfato) de bisfenol-A (BDP) y fosfato de difenilcresilo (DPK).

En el caso de los fosfonatos orgánicos se trata de sales con un catión orgánico o inorgánico o de los ésteres del ácido fosfónico. Los ésteres preferidos del ácido fosfónico son los diésteres de ácidos alquil- o fenilfosfónicos. A modo de ejemplo de los ésteres de ácido fosfónico que van a emplearse como agentes ignífugos según la invención pueden mencionarse los fosfonatos de fórmula general (II)

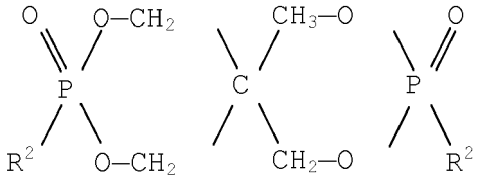


en la que

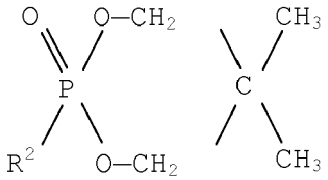
R^1 representa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo, dado el caso sustituidos, pudiendo ambos restos R^1 también estar unidos de manera cíclica entre sí y

R^2: representa un resto alquilo, cicloalquilo o fenilo, dado el caso sustituido.

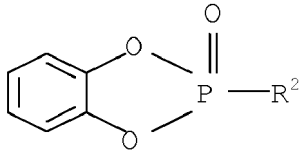
A este respecto son particularmente adecuados los fosfonatos cíclicos tales como, por ejemplo



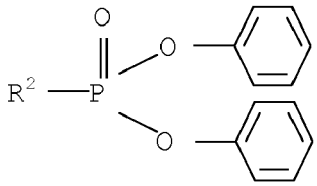
siendo $R^2 = CH_3$ y C_6H_5, que se derivan del pentaeritritol, o



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



siendo $R^2 = CH_3$ y C_6H_5, que se derivan del pirocatecol, pero también



siendo R^2 = un resto fenilo no sustituido o también sustituido.

Los ésteres de ácido fosfínico tienen la fórmula general $R^1R^2(P{=}O)OR^3$, en la que los tres grupos orgánicos R^1, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes. Los restos R^1, R^2 y R^3 son o bien alifáticos o bien aromáticos y tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 3. Preferiblemente al menos uno de los restos es alifático, preferiblemente todos los restos son alifáticos, de manera muy especialmente preferible R^1 y R^2 son restos etilo. Más preferiblemente también R^3 es un resto etilo o un resto metilo. En una forma de realización preferida R^1, R^2 y R^3 son al mismo tiempo resto etilo o restos metilo.

También se prefieren fosfinatos, es decir las sales del ácido fosfínico. Los restos R^1 y R^2 son o bien alifáticos o bien aromáticos y tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 3. Preferiblemente al menos uno de los restos es alifático, preferiblemente todos los restos son alifáticos, de manera muy especialmente preferible R^1 y R^2 son restos etilo. Sales preferidas de los ácidos fosfínicos son sales de aluminio, calcio o zinc. Una forma de realización preferida es el fosfinato de dietilaluminio.

Los agentes ignífugos que contienen fósforo, sus sales y/o sus derivados se usan en las composiciones según la invención como sustancia individual o en mezclas.

En el marco de la presente invención, el al menos un agente ignífugo que contiene fósforo se emplea en una cantidad, siendo el contenido en fósforo calculado con respecto al agente ignífugo que contiene fósforo total mayor del 5% en peso, más preferiblemente mayor del 7% en peso. Al mismo tiempo el contenido de agentes ignífugos que contienen fósforo en la composición es por ejemplo menor del 30% en peso, preferiblemente menor del 20% en peso y de manera especialmente preferible menor del 15% en peso. Preferiblemente el al menos un agente ignífugo que contiene fósforo está contenido en una cantidad en el intervalo de desde el 3% en peso hasta el 30% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 5% en peso hasta el 20% en peso y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde el 8% en peso hasta el 15% en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

Según una forma de realización preferida, la composición según la invención contiene como agente ignífugo que contiene fósforo bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP). Según una forma de realización preferida adicional, la composición según la invención contiene hidróxido de aluminio y como agente ignífugo que contiene fósforo bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP). Según una forma de realización preferida adicional, la composición según la invención contiene hidróxido de aluminio y un filosilicato y/o hidrotalcita y como agente ignífugo que contiene fósforo bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP).

Mediante la combinación de los diversos agentes ignífugos se optimizan las propiedades mecánicas y propiedades ignífugas con respecto al respectivo requisito.

Según la presente invención, los agentes ignífugos que contienen fósforo, en particular los ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosfónico y/o ésteres del ácido fosfínico y/o sus sales, se emplean en mezcla junto con al menos un hidróxido de metal como agente ignífugo. A este respecto, la razón en peso de la suma del peso de los ésteres de fosfato, ésteres de fosfonato y ésteres de fosfinato empleados con respecto al peso del hidróxido de metal empleado en la composición según la invención está preferiblemente en el intervalo de desde 1:5 hasta 1:2.

Además, el al menos un agente ignífugo que contiene fósforo está contenido preferiblemente en una cantidad en el intervalo de desde el 3% en peso hasta el 30% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 5% en peso hasta el 20% en peso y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde el 8% en peso hasta el 15% en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

Al mismo tiempo, el al menos un hidróxido de metal está contenido preferiblemente en una cantidad en el intervalo de desde el 10% en peso hasta el 65% en peso con respecto a la composición total, preferiblemente en el intervalo de desde el 15% en peso hasta el 50% en peso y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde el 25% en peso hasta el 40% en peso, en cada caso con respecto a la composición total.

Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización preferida adicional también a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un

agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que la proporción del hidróxido de metal en la composición se encuentra en el intervalo de desde el 10 hasta el 65% con respecto a la composición total.

Según una forma de realización preferida adicional, la presente invención también se refiere a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que la proporción del agente ignífugo que contiene fósforo se encuentra en el intervalo de desde el 3 hasta el 30% con respecto a la composición total.

Por tanto, según una forma de realización preferida adicional, la presente invención también se refiere a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que la proporción del hidróxido de metal en la composición se encuentra en el intervalo de desde el 10 hasta el 65% con respecto a la composición total, y la proporción del agente ignífugo que contiene fósforo se encuentra en el intervalo de desde el 3 hasta el 30% con respecto a la composición total.

Si la composición según la invención contiene al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos, la proporción de la suma de los porcentajes en peso (% en peso) del al menos un hidróxido de metal, del al menos un agente ignífugo que contiene fósforo y del al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos, en suma también denominado agente ignífugo, en la composición según la invención está preferiblemente en el intervalo de desde el 10% en peso hasta el 80% en peso, con respecto a la composición total, preferiblemente en el intervalo de desde el 25% en peso hasta el 70% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 40% en peso hasta el 60% en peso y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde el 45% en peso hasta el 55% en peso.

Según esto, la presente invención se refiere según una forma de realización preferida adicional también a una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal, al menos un agente ignífugo que contiene fósforo y al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente, en la que la proporción de la suma de las proporciones en peso del al menos un hidróxido de metal, del al menos un agente ignífugo que contiene fósforo y del al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos se encuentra en el intervalo de desde el 10 hasta el 80%, con respecto a la composición total.

Las proporciones en peso del al menos un agente ignífugo que contiene fósforo con respecto a hidróxido de metal con respecto al al menos un filosilicato o hidrotalcita o la mezcla de los mismos se comportan tal como a con respecto a b con respecto a c, pudiendo a variarse según la invención por ejemplo en el intervalo de desde 5 hasta 15, b por ejemplo en el intervalo de desde 30 hasta 40 y c por ejemplo en el intervalo de desde 0 hasta 8, preferiblemente en el intervalo de desde 3 hasta 8. Más preferiblemente, las proporciones en peso del al menos un agente ignífugo que contiene fósforo con respecto a hidróxido de metal con respecto al al menos un filosilicato o hidrotalcita o la mezcla de los mismos se comportan tal como aproximadamente 9 con respecto a 34 con respecto a 5.

La presente invención también se refiere al uso de la composición según la invención que contiene al menos un poliuretano termoplástico ignifugado tal como se describe anteriormente, para la producción de recubrimientos, elementos de amortiguación, fuelles, láminas o fibras, cuerpos moldeados, suelos para edificios y transporte, material textil “no tejido”, preferiblemente juntas, rodillos, suelas de zapatos, mangueras, cables, enchufes de cables, revestimientos de cables, cojines, laminados, perfiles, correas, sillines, espumas, conexiones de enchufe, cables de arrastre, módulos solares, revestimientos en automóviles. Se prefiere el uso para la producción de revestimientos de cables. La producción tiene lugar, preferiblemente a partir de granulados, mediante moldeo por inyección, calandrado, sinterización de polvo o extrusión, y/o mediante espumado adicional de la composición según la invención.

Según esto, la presente invención también se refiere al uso de una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente para la producción de revestimientos

de cables.

Según una forma de realización preferida, la presente invención también se refiere al uso de una composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal, al menos un agente ignífugo que contiene fósforo y al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, tal como se describe anteriormente para la producción de revestimientos de cables.

Otras formas de realización de la presente invención pueden deducirse de las reivindicaciones y de los ejemplos. Se entiende que las características mencionadas anteriormente y explicadas a continuación del objeto/procedimiento/uso según la invención no sólo pueden usarse en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención. De esta manera se comprende implícitamente, por ejemplo, la combinación de una característica preferida con una característica particularmente preferida o una característica que no se ha caracterizado adicionalmente con una característica particularmente preferida, etc., incluso cuando esta combinación no se menciona expresamente.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, pero de ningún modo son limitativos con respecto al objeto de la presente invención.

Ejemplos

Los ejemplos muestran la resistencia a la llama mejorada de las composiciones según la invención, así como las buenas propiedades mecánicas y la resistencia a la hidrólisis. Los ejemplos muestran también las buenas densidades de gases de combustión y la buena resistencia al envejecimiento de las composiciones según la invención.

1. Ejemplo de producción

1.1 Instrucción general para la determinación del peso molecular de uretanos termoplásticos:

La muestra se disuelve a aproximadamente el 1% en (dimetilformamida + dibutilamina al 0,1%) y a continuación se filtra por medio de un filtro de PTFE de 0,45 μm.

Para la medición de GPC se establecieron los siguientes parámetros:

Columnas de GPC:	PSS-Gel; 100A; 5 μ; 300*8 mm
	Jordi-Gel DVB; MixedBed; 5 μ; 250*10 mm
Temperatura de columna:	60ºC
Eluyente:	dimetilformamida (Multisolvent)
Flujo:	1 ml/min
Detector:	detector de IR
Calibración:	convencionalmente frente a poli(metacrilato de metilo) (EasyCal; empresa PSS, Mainz)

1.2 Sustancias de empleo

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

Elastollan A: TPU de dureza Shore 85A de BASF Polyurethanes GmbH, Elastogranstrasse 60, 49448 Lemförde, a base de éster adipato de butanodiol con un peso molecular (Mn) de 1000 Dalton, 1,4-butanodiol, MDI.

Martinal OL 104 LEO: hidróxido de aluminio sin recubrimiento, Martinswerk GmbH, Kölner Strasse 110, 50127 Bergheim, contenido de $Al(OH)_3$ [%] ≈ 99,4, tamaño de partícula (análisis por difracción de láser, Cilas) [μm] D50: 1,7 - 2,1; superficie específica (BET) [m^2/g]: 3 - 5.

Nanofil 15: filosilicato nanodispersable, modificado orgánicamente, a base de bentonita natural, Rockwood Clay Additives GmbH, Stadtwaldstraße 44, D-85368 Moosburg, polvo, tamaño medio de grano D50, es decir al menos el 50% de las partículas son menores de 40 μm.

Fyrolflex RDP: bis-(difenilfosfato) de resorcinol, n.º CAS: 125997-21-9, Supresta Netherlands B.V., Office Park De Hoef, Hoefseweg 1, 3821 AE Amersfoort Países Bajos.

PolyTHF®polyether Diol 1000, BASF, es un polieterol difuncional, lineal, saturado, que puede obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano.

1,4-butanodiol, BASF, pureza de al menos el 99,5%

Lupranat MET ®, BASF, 4,4'-diisocianato de difenilmetano

Basonat® H/100, BASF, diisocianato de hexametileno

Elastostab® H01, BASF, carbodiimida polimérica (estabilizador de hidrólisis)

1.3 Producción en el procedimiento de moldeo manual

La cantidad establecida de poliol y de los agentes de extensión de cadena en la formulación que sirve de base se pesa en la lata estañada y se aplica brevemente nitrógeno. La lata se cierra con una tapa y se calienta en la estufa hasta aproximadamente 90ºC.

Se precalienta una estufa adicional para el templado de la corteza a 80ºC. El recipiente de teflón se coloca sobre una placa calefactora y esta se ajusta a 125ºC.

La cantidad calculada de isocianato líquido se determina mediante medición volumétrica. Para ello se pesa el isocianato líquido (MDI se determina mediante medición volumétrica con una temperatura de aproximadamente 48ºC) en un vaso de PE y en el plazo de 10 s se vierte en un vaso de PE. A continuación se tara el vaso vaciado de esta manera y se llena con la cantidad calculada de isocianato. En el caso de MDI se almacena este a aproximadamente 48ºC en la estufa.

Aditivos tales como protector frente a hidrólisis, antioxidante, etc. que a TA están presentes como sustancias sólidas, se pesan directamente.

El poliol precalentado se coloca sobre una plataforma elevadora con agitador en reposo. A continuación se eleva el recipiente de reacción con la plataforma elevadora hasta que las hojas del agitador se sumergen completamente en el poliol.

Antes de encender el motor del agitador, debe prestarse atención sin falta a que el regulador de número de revoluciones se encuentre en la posición cero. A continuación se regula por incremento lentamente el número de revoluciones, de modo que se garantiza un buen mezclado sin la introducción por mezclado de aire.

A continuación se añaden aditivos tales como por ejemplo antioxidantes al poliol.

La temperatura de la mezcla de reacción se ajusta con cuidado con un secador de aire caliente a 80ºC.

En el caso de que sea necesario, antes de la adición de isocianato se dosifica catalizador con la jeringa de microlitros a la mezcla de reacción. Ahora tiene lugar a 80ºC la adición de isocianato, introduciendo la cantidad determinada mediante medición volumétrica en el plazo de 10 s en la mezcla de reacción. Mediante el pesado posterior tiene lugar el control de peso. Se documentan desviaciones mayores/menores de 0,2 g con respecto a la cantidad de formulación. Con la adición del isocianato se inicia el cronómetro. Al alcanzar los 110ºC se vierte la mezcla de reacción en los recipientes de teflón, que están precalentados a 125ºC.

10 min tras el inicio del cronómetro se retira la corteza de la placa calefactora y a continuación se almacena durante 15 h en la estufa a 80ºC. La corteza enfriada se tritura en el molino cortante. El granulado se seca ahora durante 3 h a 110ºC y se almacena en seco.

Principalmente, este procedimiento puede aplicarse a la prensa extrusora de reacción o al procedimiento en banda.

Formulación para Elastollan A a F:

	A	B	C	D	E	F
PTHF 1000 [g]					5601	6953
Éster adipato de butanodiol con un peso molecular (Mn) de 1000 Dalton [g]	1000					
Éster adipato de etilenglicol-butanodiol con un peso molecular (Mn) de 2000 Dalton [g]		6407				
Éster adipato de hexanodiol-butanodiol con un peso molecular			6400	7584		

	A	B	C	D	E	F
(Mn) de 2000 Dalton [g]						
Lupranat MET [g]	535	2819	2816		3523	
Basonat H [g]				1506		2217
1,4-Butanodiol [g]	101	717	714	640	766	736
Elastostab H01 [g]	8	5	64	61		

1.4 Producción de las probetas

En la siguiente tabla 1 se exponen composiciones, en las que se indican las sustancias de empleo individuales en partes en peso (PP). Las mezclas se produjeron respectivamente con una prensa extrusora de doble husillo de tipo ZE 40 A de la empresa Berstorff con una longitud parcial de procesamiento de 35 D subdividida en 10 carcasas y a continuación se extruyeron con una prensa extrusora de husillo sencillo de tipo Arenz con un tornillo de tres zonas con sección de mezcla (proporción de tornillo 1:3) para dar láminas con un grosor de 1,6 mm.

Las probetas para las mediciones de cono, con dimensiones de 200 x 150 x 5 mm, se moldearon por inyección en un dispositivo Arburg 520S con un diámetro de tornillo de 30 mm (zona 1 - zona 3, 180ºC, zona 4 - zona 6, 185ºC). Entonces se serraron las placas hasta el tamaño necesario para la medición de cono.

Tabla 1

Número de ensayo		1	2	3	4	5	6	7	8
	Partes en peso	EC	Esi	Esi	Esi	EC	Esi	EC	Esi
Elastollan A	[PP]		51				51		
Elastollan B	[PP]				51				
Elastollan C	[PP]			51					
Elastollan D	[PP]								51
Elastollan E	[PP]	51				51			
Elastollan F	[PP]							51	
Fyrolflex RDP	[PP]	10	10	10	10	11	11	10	10
Nanofil 15	[PP]	5	5	5	5			5	5
Martinal OL 104 LEO	[PP]	34	34	34	34	38	38	34	34
EC: ejemplo comparativo; Esi: ejemplo según la invención									

2. Ejemplo - Resistencia al fuego

Para evaluar la resistencia al fuego, se somete a prueba una pieza de ensayo con un grosor de 5 mm de manera horizontal a una intensidad de irradiación de 35 kW/m^2 en el calorímetro de cono según la norma ISO 5660 parte 1 (2002-12) y parte 2. Los resultados se reproducen en la tabla 2.

Tabla 2

	Números de ensayo		1	2	3	4	5	6	7	8
Propiedades	Norma	Unidad								
Momento de ignición (*time to ignition*)	ISO 5660 parte 1	[s]	70	92	77	76	91	97	41	79
Liberación de calor total (THR, *total heat release*)		[MJ/m^2]	129	104	105	109	120	103	140	123
Liberación de calor máxima (PHRR, *peak of heat release rate*)		[kW/m^2]	150	128	136	127	497	369	234	156
MAHRE		[kW/m^2]	116	96	101	87	259	190	169	107
Resto		[%]	26	34	32	32	20	29	13	29
Generación de humo total por superficie definida		[m^2/m^2]	4296	2607	2255	2181	5335	3169	3647	1796
PHRR/tig			2,14	1,39	1,77	1,67	5,46	3,80	5,71	1,97

Según Petrella (Petrella R.V., The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data, 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 que crece rápidamente. Además, la liberación de calor total es una medida de cómo el material correspondiente contribuye a un fuego de larga duración.

Los resultados de las mediciones de calorímetro de cono de las mezclas 1 a 8 se representaron gráficamente en un

gráfico de Petrella, que se reproduce en cada caso en la figura 1 a la figura 3. A este respecto se representa en el eje x la tendencia del material a contribuir a un fuego que crece rápidamente (PHRR/t_{ig}^{-1}/kW$m^{-2}s^{-1}$). En el eje y se representa la tendencia del material a contribuir a un fuego de larga duración (THE/MJm^{-2}). A este respecto, los materiales con mejor resistencia a la llama tienen los valores de x e y más pequeños posibles. Los resultados se resumen en la tabla 2 así como el respectivo gráfico de Petrella.

Los materiales según la invención tienen una mayor resistencia a la llama. Las mezclas según la invención presentan una menor densidad de gas de combustión.

3. Ejemplo - Propiedades mecánicas

Las mezclas 1, 5 y 7 son ejemplos comparativos, en las que se ha empleado un poliuretano termoplástico a base de polieterpoliol.

Las mezclas 2 a 4, 6 y 8 son según la invención y muestran que las composiciones según la invención presentan buenas propiedades mecánicas. Se midió la resistencia a la tracción o alargamiento a la rotura (según la norma DIN 53504) y la dureza Shore A (según la norma DIN 53505) de las piezas de ensayo correspondientes.

Tabla 3

	Número de ensayo:		1	2	3	4	5	6	7	8
Propiedades	Norma	Unidad								
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	25	24	21	20	29	19	8	12
Alargamiento a la rotura		[%]	580	610	670	610	680	490	360	540
Dureza Shore A	DIN 53505	[MPa]	86	88	87	87	86	87	88	88

4. Ejemplo - Resistencia al envejecimiento

Para evaluar la resistencia oxidativa al envejecimiento, se almacena una pieza de ensayo a 113ºC durante 7 días o a 121ºC durante 7 días en un horno con circulación y a continuación se determinan los parámetros mecánicos. Los resultados se resumen en las siguientes tablas 4 (almacenamiento a 113ºC) y 5 (almacenamiento a 121ºC).

Tabla 4

	Números de ensayo		1	2	4
Propiedades	Norma	Unidad			
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	26	24	20
Alargamiento a la rotura		[%]	660	610	610
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	16	20	16
Modificación de la resistencia a la tracción		[%]	-38	-17	-20
Alargamiento a la rotura	DIN 53504	[%]	650	650	670
Modificación del alargamiento a la rotura		[%]	14	7	10

Tabla 5

	Números de ensayo		1	2	4
Propiedades	Norma	Unidad			
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	26	24	20
Alargamiento a la rotura		[%]	660	610	610
Resistencia a la tracción	DIN 53504	[MPa]	10	16	12
Modificación de la resistencia a la tracción		[%]	-62	-33	-40
Alargamiento a la rotura	DIN 53504	[%]	430	560	640
Modificación del alargamiento a la rotura		[%]	-35	-8	5

Las mezclas 2 y 4 son según la invención y muestran, que el empleo de mezclas que contienen TPU a base de poliesteroles reduce significativamente la disminución de resistencia por tratamiento térmico, es decir mejoran considerablemente la resistencia oxidativa al envejecimiento.

Breve descripción de las figuras:

La figura 1 muestra los resultados de las mediciones de calorímetro de cono de las mezclas 1 y 2 a 4 en un gráfico de Petrella. A este respecto se representa en el eje x la tendencia del material a contribuir a un fuego que crece rápidamente (PHRR/t_{ig}^{-1}/kW$m^{-2}s^{-1}$). En el eje y se representa la tendencia del material a contribuir a un fuego de larga duración (THE/MJm^{-2}). Según Petrella (Petrella R.V., The assessment of full scale fire hazards from cone

calorimeter data, 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 que crece rápidamente. Además, la liberación de calor total es una medida de cómo el material correspondiente contribuye a un fuego de larga duración. Los materiales con mejor resistencia a la llama tienen los valores de x e y más pequeños posibles. Los materiales 2 a 4 (simbolizados mediante el cuadrado relleno) presentan frente al material comparativo 1 (simbolizado mediante el triángulo relleno) mejores propiedades.

La figura 2 muestra los resultados de las mediciones de calorímetro de cono de las mezclas 5 y 6 en un gráfico de Petrella. A este respecto se representa en el eje x la tendencia del material a contribuir a un fuego que crece rápidamente ($PHRR/t_{ig}^{-1}/kWm^{-2}s^{-1}$). En el eje y se representa la tendencia del material a contribuir a un fuego de larga duración (THE/MJm^{-2}). Según Petrella (Petrella R.V., The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data, 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 que crece rápidamente. Además, la liberación de calor total es una medida de cómo el material correspondiente contribuye a un fuego de larga duración. Los materiales con mejor resistencia a la llama tienen los valores de x e y más pequeños posibles. El material 6 (simbolizado mediante el cuadrado relleno) presenta frente al material comparativo 5 (simbolizado mediante el triángulo relleno) mejores propiedades.

La figura 3 muestra los resultados de las mediciones de calorímetro de cono de las mezclas 7 y 8 en un gráfico de Petrella. A este respecto se representa en el eje x la tendencia del material a contribuir a un fuego que crece rápidamente ($PHRR/t_{ig}^{-1}/kWm^{-2}s^{-1}$). En el eje y se representa la tendencia del material de contribuir a un fuego de larga duración (THE/MJm^{-2}). Según Petrella (Petrella R.V., The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data, 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 que crece rápidamente. Además, la liberación de calor total es una medida de cómo el material correspondiente contribuye a un fuego de larga duración. Los materiales con mejor resistencia a la llama tienen los valores de x e y más pequeños posibles. El material 8 (simbolizado mediante el cuadrado relleno) presenta frente al material comparativo 7 (simbolizado mediante el triángulo relleno) mejores propiedades.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene al menos un poliuretano termoplástico, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente ignífugo que contiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de al menos un diisocianato y al menos un poliesterdiol, que presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 50.000 g/mol hasta 200.000 g/mol, medido por medio de GPC, conteniendo la composición al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el filosilicato es un filosilicato intercalado orgánicamente y/o la hidrotalcita es una hidrotalcita intercalada orgánicamente.

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el filosilicato es bentonita.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene el al menos un filosilicato o hidrotalcita o la mezcla de los mismos en una cantidad en el intervalo de desde el 0,5% en peso hasta el 20% en peso, con respecto a la composición total.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la proporción de la suma de las proporciones en peso del al menos un hidróxido de metal, del al menos un agente ignífugo que contiene fósforo y del al menos un filosilicato o hidrotalcita o mezclas de los mismos se encuentra en el intervalo de desde el 10 hasta el 80%, con respecto a la composición total.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliesterdiol se selecciona de poliesterdioles de ε-caprolactona y productos de condensación de ácido adípico o ácido sebácico con al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, 1,3-propanodiol, metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el diisocianato es un diisocianato aromático.

8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el poliuretano termoplástico presenta un peso molecular promedio en peso en el intervalo de desde 90.000 g/mol hasta 110.000 g/mol, medido por medio de GPC.

9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición está libre de óxidos inorgánicos de magnesio, calcio, bario, estroncio, boro, aluminio y zinc.

10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el hidróxido de metal se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de aluminio, oxihidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el hidróxido de metal es hidróxido de aluminio.

12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el hidróxido de metal está rodeado al menos parcialmente por una envuelta.

13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el agente ignífugo que contiene fósforo se selecciona del grupo que consiste en derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.

14. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el agente ignífugo que contiene fósforo se selecciona del grupo que consiste en bis-difenilfosfato de resorcinol (RDP), bis-(difenilfosfato) de bisfenol-A (BDP) y fosfato de difenilcresilo (DPK).

15. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la proporción del hidróxido de metal en la composición se encuentra en el intervalo de desde el 10 hasta el 65% con respecto a la composición total.

16. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la proporción del agente ignífugo que contiene fósforo se encuentra en el intervalo de desde el 3 hasta el 30% con respecto a la composición total.

17. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la proporción del hidróxido de metal en la composición se encuentra en el intervalo de desde el 10 hasta el 65% con respecto a la composición total y la proporción del agente ignífugo que contiene fósforo se encuentra en el intervalo de desde el 3 hasta el 30% con respecto a la composición total.

18. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 17 para la producción de revestimientos de cables.

Fig. 1 :

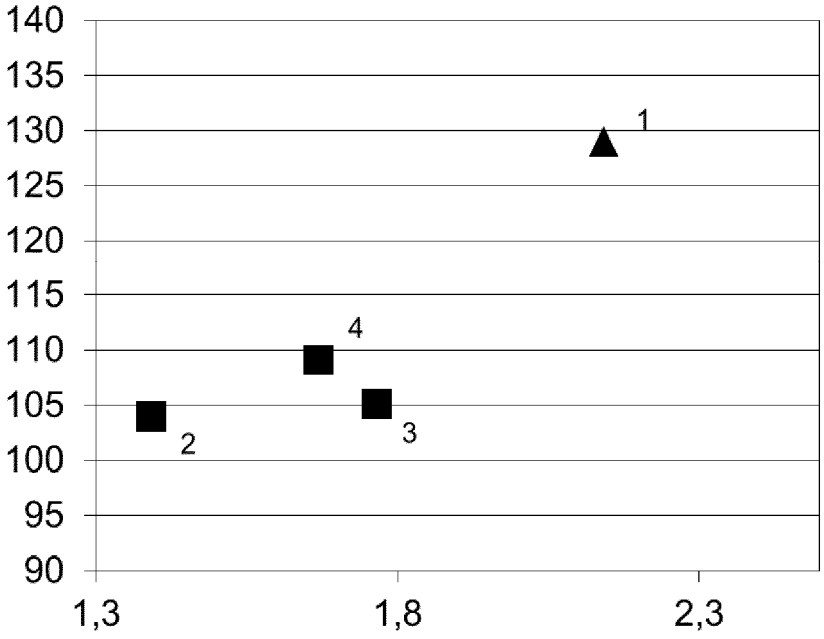


Fig. 2:

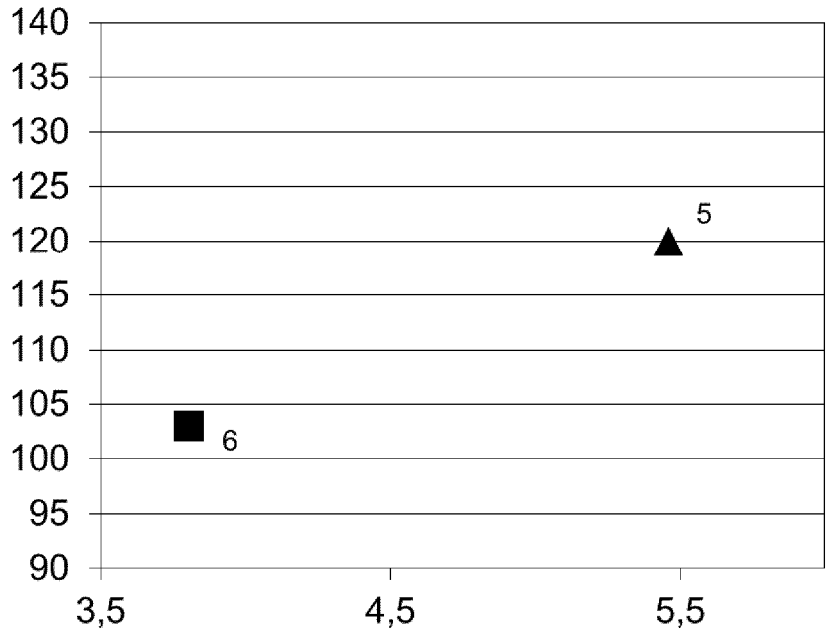
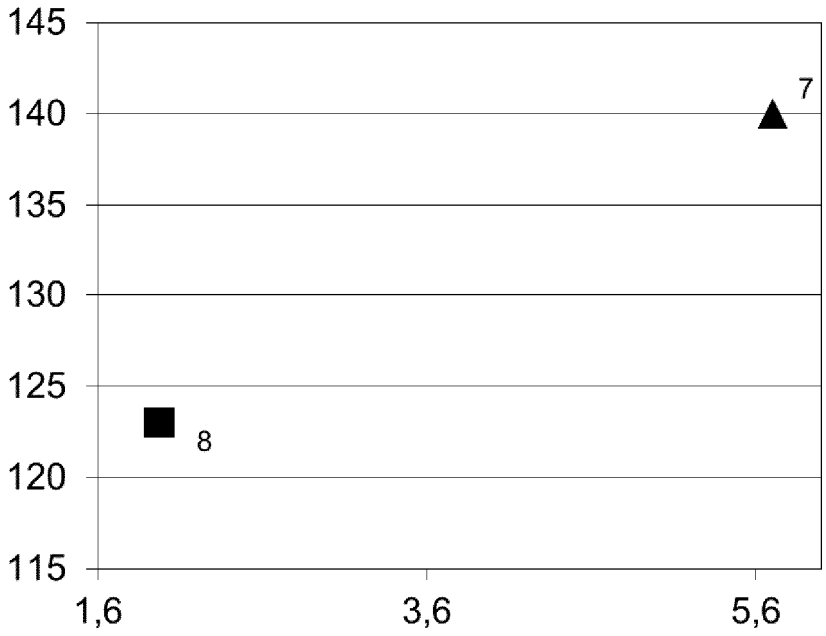



Fig. 3: