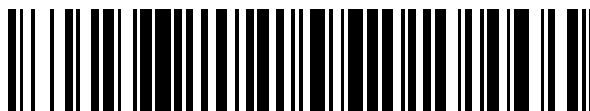


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 849**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/51 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)
C08K 5/523 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2011** **PCT/US2011/048921**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012** **WO12067685**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2011** **E 11757702 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2640783**

54 Título: **Poliuretano termoplástico piroretardante no halogenado**

30 Prioridad:

16.11.2010 US 414083 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.08.2017

73 Titular/es:

LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US

72 Inventor/es:

MAKADIA, CHETAN, M.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 629 849 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 pirorretardante no halogenado

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) pirorretardante, y más en particular con composiciones de poliuretano termoplástico pirorretardante que tienen una pluralidad de pirorretardantes no halogenados. Es deseable disponer de una composición de TPU con excelentes propiedades mecánicas, tales como una buena resistencia a la tracción y una gran flexibilidad. Es también deseable disponer de una composición de TPU con mejores características pirorretardantes, de tal manera que el material apruebe pruebas de llama de alto nivel, tenga un elevado índice de oxígeno limitante (IOL) y posea bajas propiedades de humo. Las composiciones de TPU son útiles para aplicaciones en las que son deseables un gran rendimiento de llama y bajas propiedades de humo, así como una gran resistencia a la tracción, tales como aplicaciones de hilos y cables, aplicaciones de película, aplicaciones de moldeo y similares. Esta invención se relaciona también con los procedimientos para producir las composiciones de TPU pirorretardante no halogenado y con los procedimientos para producir recubrimientos de hilos y cables a partir de dichas composiciones.

20 Antecedentes de la invención

Se han usado aditivos halogenados, tales como los basados en flúor, cloro y bromo, para dar propiedades pirorretardantes a las composiciones de TPU. En los últimos años, ciertas aplicaciones de uso final que contienen TPU especifican que la composición de TPU esté libre de halógenos. Esto ha hecho que los formuladores de TPU busquen otros pirorretardantes para substituir a los aditivos halogenados previamente utilizados.

La Patente Estadounidense N° 6.777.466 concedida a Noveon IP Holding Co. divulga el uso de cianurato de melamina como único aditivo pirorretardante orgánico en una composición de poliuretano termoplástico.

La Patente Estadounidense N° 5.837.760 concedida a Elastogram GmbH divulga un poliuretano termoplástico pirorretardante autoextinguible que contiene uno o más fosfonatos orgánicos y uno o más fosfonatos orgánicos mezclados con un derivado de melamina.

La Patente Estadounidense N° 5.110.850 concedida a B.F. Goodrich Co. divulga polímeros termoplásticos pirorretardantes libres de halógenos donde el único pirorretardante es una melamina que está libre de derivados.

WO 2006/121549, concedida a Noveon, Inc., divulga un poliuretano termoplástico que contiene una combinación pirorretardante que incluye compuestos de fosfinato, compuestos de fosfato y un componente de pentaeritritol y dipentaeritritol.

EP 1516907 divulga una composición pirorretardante que exhibe una excelente pirorretardancia sin la ayuda de un pirorretardante basado en halógenos que genera gas nocivo en la combustión.

EP 2210914 divulga una composición pirorretardante que exhibe una excelente pirorretardancia sin la ayuda de un pirorretardante basado en halógenos que genera gas nocivo en la combustión.

EP 1026700 divulga composiciones de poliuretano termoplástico pirorretardante libre de halógenos para el recubrimiento de hilos y cables eléctricos.

Existe aún una necesidad en la técnica de combinaciones de pirorretardantes no halogenados efectivas que impartan características pirorretardantes a las composiciones de poliuretano termoplástico sin alterar la resistencia mecánica y la procesabilidad.

Breve descripción del dibujo

La presente invención puede ser más fácilmente comprendida haciendo referencia al siguiente dibujo, en donde:

La Figura 1 es un esquema de un cable que utiliza el material de la invención.

Resumen de la invención

Es un objeto de la invención proporcionar una composición de TPU pirorretardante no halogenado que proporciona las capacidades pirorretardantes deseadas, y que además exhibe buenas propiedades de procesado y mecánicas.

Es un objeto de la invención proporcionar un paquete piroretardante con bajas propiedades de humo y una mejor resistencia a la tracción para uso con poliuretanos termoplásticos.

5 Es un objeto de la invención proporcionar un método para hacer que una composición de TPU sea piroretardante con bajas propiedades de humo y una mejor resistencia a la tracción.

10 Es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento para producir una composición de TPU piroretardante no halogenado que sea adecuada para aislamiento y/o recubrimiento piroretardante en aplicaciones de hilos y cables.

Es un objeto de la invención proporcionar una construcción de recubrimiento de hilos y cables utilizando una composición de TPU piroretardante con bajas propiedades de humo y un índice de oxígeno limitante elevado, así como una gran resistencia a la tracción.

15 Por consiguiente, la presente invención se relaciona con la composición de poliuretano termoplástico piroretardante, con el método de producción de la composición de poliuretano termoplástico piroretardante, con la construcción de hilos y cables que incluye la composición de poliuretano piroretardante y con el procedimiento para producir dicha construcción de hilos y cables tal como se establece en las reivindicaciones.

20 Descripción detallada de la invención

Las composiciones de TPU de la presente invención incluyen al menos un polímero de TPU junto con componentes piroretardantes y al menos un estabilizador.

25 El tipo de polímero de TPU usado en esta invención puede ser cualquier polímero de TPU convencional conocido en la técnica, siempre que el polímero de TPU sea capaz de impartir las propiedades mecánicas y físicas deseadas a la composición piroretardante final, en particular una buena resistencia a la tracción.

30 Las realizaciones de la invención incluyen la adición de ciertos componentes piroretardantes al polímero de TPU para conseguir las propiedades piroretardantes deseadas de la composición de TPU. Los componentes piroretardantes orgánicos son compuestos no halogenados. Los componentes del paquete piroretardante no reaccionan. En otra realización de la invención, los componentes del paquete piroretardante no reaccionan significativamente.

35 El paquete piroretardante contiene al menos un componente de fosfato orgánico. El componente de fosfato orgánico está libre de melamina y libre de compuestos derivados de melamina. Como fosfatos ilustrativos que pueden ser usados en el paquete piroretardante, se incluyen triarilfosfato, ésteres de poliarilfosfato, tales como trifenilfosfato, tricresilfosfato, trixililfosfato, cresildifenilfosfato, difenilxililfosfato, 2-bifenildifenilfosfato, ésteres de poliarilfosfato alquilado, tales como trifenilfosfato butilado, t-butilfenildifenilfosfato, bis(t-butil)fenilfosfato, tris(t-butil)fenilfosfato, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfato, trifenilfosfatos isopropilados, trifenilfosfatos t-butilados isopropilados, trifenilfosfatos t-butilados, isopropilfenildifenilfosfato, bis(isopropilfenil)fenilfosfato (3,4-diisopropilfenil)difenilfosfato, tris(isopropilfenil)fosfato, (1-metil-1-feniletil)fenildifenilfosfato, nonilfenildifenilfosfato, 4-[4-hidroxifenil(propano-2,2-diil)]fenildifenilfosfato, 4-hidroxifenildifenilfosfato, resorcinol bis(difenilfosfato), bisfenol A bis(difenilfosfato), bis(ditolil)isopropilidenodi-p-fenilenobis(fosfato), O,O,O,O'-tetrakis(2,6-dimetilfenil)-O,O'-m-fenilenobisfosfato, ésteres de alquilarilfosfato, tales como 2-etilhexildifenilfosfato, isodecildifenilfosfato, dietilfenetilamidofosfato, diisodecildifenilfosfato, dibutilfenilfosfato, metildifenilfosfato, butildifenilfosfato, difeniloctilfosfato, isoctildifenilfosfato, isopropildifenilfosfato, difenillaurilfosfato, tetradecildifenilfosfato, cetildifenilfosfato, difenilfosfatos cresílicos de ácidos del alquitran, ésteres de trialquilfosfatos, tales como trietilfosfato, tributilfosfato, tri(butoxi)etilfosfato, metilamida del ácido 3-(dimetilfosfono)propiónico, fosfato cíclico de pentaeritritol y sus combinaciones.

50 En una realización, el componente de fosfato orgánico es un fosfato de trifenilo, y un piroretardante basado en fósforo, a saber, NcendX[®] P-30 (bis(difenilfosfato de bisfenol A) de Albermarle Corporation, y sus combinaciones.

55 El componente de fosfato orgánico está presente en una cantidad del 5 al 25 por ciento en peso, en otra realización del 5 al 15 por ciento en peso y en otra realización del 5 al 10 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

60 El paquete piroretardante incluye además un componente de una mezcla de un fosfato orgánico en combinación con un compuesto de ácido fosfórico orgánico y con un óxido de zinc. La mezcla no reacciona con los otros componentes del paquete piroretardante. En dicha mezcla, la razón de pesos de compuesto de fosfato a compuesto de ácido fosfórico es de 1:0,01 a 1:2, y en otra realización de 1:0,01 a 1:2, y en otra realización de 1:0,07 a 1:2.

El compuesto de fosfato en la mezcla incluye pirofosfato de piperazina, polifosfato de piperazina y sus

combinaciones.

Los compuestos de ácido fosfórico en la mezcla incluyen ácido fosfórico, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, fosfato de melamina y sus combinaciones. En una realización, el ácido fosfórico es fosfato de melamina.

En una realización, el compuesto de ácido fosfórico en la mezcla excluye el cianurato, el ácido cianúrico y cada uno de sus derivados.

La mezcla está presente en la cantidad del 10 al 60 por ciento en peso, en otra realización del 15 al 45 por ciento en peso y en otra realización del 20 al 35 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

El paquete pirorretardante incluye además un componente de óxido de zinc. El óxido de zinc no reacciona con los otros componentes del paquete, y en una realización el óxido de zinc no reacciona apreciablemente con los otros componentes del paquete.

El óxido de zinc es usado en una cantidad del 0,01 por ciento en peso al 5 por ciento en peso, y en otra realización del 0,8 por ciento en peso al 1,6 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

La composición de TPU pirorretardante también incluye al menos un estabilizador. Los estabilizadores incluyen antioxidantes, tales como fenólicos, fosfitos, tioésteres y aminas, estabilizadores frente a la luz, tales como estabilizadores frente a la luz de aminas bloqueadas y absorbentes de UV de benzotiazol, y otros estabilizadores del proceso y sus combinaciones. En una realización, el estabilizador preferido es Irganox 1010 de Ciba-Geigy Corp. y Naugard 445 de Chemtura. El estabilizador es usado en una cantidad del 0,1 por ciento en peso al 5 por ciento en peso, en otra realización del 0,1 por ciento en peso al 3 por ciento en peso y en otra realización del 0,5 por ciento en peso al 1,5 por ciento en peso de la composición de TPU.

En una realización, la composición de TPU está substancialmente libre de halógenos, y en otra realización la composición de TPU está libre de halógenos.

Además, se pueden emplear diversos componentes pirorretardantes inorgánicos convencionales en la composición de TPU pirorretardante. Como pirorretardantes inorgánicos adecuados, se incluyen cualquiera de los conocidos para un experto en la técnica, tales como óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, carbonatos metálicos, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales, incluyendo talco, caolín, wollastonita, nanoarcilla, arcilla montmorillonita, a la que con frecuencia se hace referencia como nanoarcilla, y su mezcla. En una realización, el paquete pirorretardante incluye talco. El talco en el paquete pirorretardante promueve propiedades de gran IOL. Los pirorretardantes inorgánicos pueden ser usados en una cantidad del 0 al 30 por ciento en peso, del 0,1 por ciento en peso al 20 por ciento en peso, y en otra realización del 0,5 por ciento en peso al 15 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

En una realización, una composición de TPU pirorretardante contiene polímero de poliuretano termoplástico, al menos un estabilizador y un paquete pirorretardante que incluye un compuesto de fosfato orgánico, una mezcla de compuestos de fosfato en combinación con compuestos de ácido fosfórico, óxido de zinc y componentes de talco. En otra realización, se pueden incorporar pirorretardantes inorgánicos en el paquete pirorretardante, tales como talco. En otra realización, se pueden incorporar aditivos no pirorretardantes en la composición de TPU pirorretardante con o sin pirorretardantes inorgánicos.

Para algunas aplicaciones, se pueden usar aditivos eventuales, que no sean pirorretardantes, en las composiciones de TPU. Los aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (incluyendo fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonatos, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores frente a la hidrólisis, estabilizadores frente a la luz, estabilizadores frente a la luz de aminas bloqueadas, absorbentes de UV de benzotriazol, estabilizadores térmicos, estabilizadores para prevenir la decoloración, tintes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes reforzantes y sus combinaciones. Los aditivos son usados en una cantidad efectiva habitual para estas sustancias. Los aditivos no pirorretardantes pueden ser usados en cantidades del 0 al 30 por ciento en peso, en una realización del 0,1 al 25 por ciento en peso y en otra realización del 0,1 al 20 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

Con este fin, se pueden incorporar el paquete pirorretardante, el estabilizador, los aditivos pirorretardantes eventuales y/o los aditivos eventuales a los componentes, o a la mezcla de reacción para la preparación de la composición de TPU, o después de preparar la composición de TPU, lo cual resulta preferible en una realización. En otro procedimiento, se pueden mezclar todos los materiales con el TPU y fundirlos después, o se pueden incorporar directamente a la fundición.

En una realización, se puede preparar el polímero de TPU por reacción de un poliisocianato con un intermediario, tal

como un poliéster acabado en hidroxilo, un poliéter acabado en hidroxilo, un policarbonato acabado en hidroxilo o sus mezclas, con uno o más prolongadores de cadena de glicol, todos los cuales son conocidos para los expertos en la técnica. La Patente Estadounidense N° 6.777.466 de Eckstein *et al.* proporciona una divulgación detallada de procedimientos para obtener determinados polímeros de TPU que se pueden utilizar en las realizaciones de la presente invención.

El tipo de polímero de TPU usado en esta invención puede ser cualquier polímero de TPU convencional conocido en la técnica y en la literatura, siempre que el polímero de TPU tenga un peso molecular adecuado. El polímero de TPU es generalmente preparado por reacción de un poliisocianato con un intermediario, tal como un poliéster acabado en hidroxilo, un poliéter acabado en hidroxilo, un policarbonato acabado en hidroxilo o sus mezclas, con uno o más prolongadores de cadena, todos ellos conocidos para los expertos en la técnica.

El intermediario poliéster acabado en hidroxilo es generalmente un poliéster lineal que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 500 a 10.000, deseablemente de 700 a 5.000 y preferiblemente de 700 a 4.000, y un número ácido generalmente inferior a 1,3 y preferiblemente inferior a 0,8. Se determina el peso molecular por ensayo de los grupos funcionales terminales y se le relaciona con el peso molecular medio numérico. Los polímeros son producidos por (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos, o (2) una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren razones molares generalmente superiores a más de una mol de glicol con respecto al ácido para obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Como intermediarios poliéster adecuados, se incluyen también diversas lactonas, tales como policaprolactona, típicamente producida a partir de caprolactona y un iniciador bifuncional, tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o sus combinaciones. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden ser usados solos o en mezclas tienen generalmente un total de 4 a 15 átomos de carbono, e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexanodicarboxílico y similares. También se pueden usar anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores, tales como el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido adípico es el ácido preferido. Los glicoles que reaccionan para formar un intermediario poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o sus combinaciones, y tienen un total de 2 a 12 átomos de carbono, e incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol y similares, siendo el glicol preferido el 1,4-butanodiol.

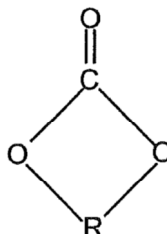
Los intermediarios poliéter acabado en hidroxilo son poliéter polioles derivados de un diol o poliol con un total de 2 a 15 átomos de carbono, preferiblemente un alquidol o glicol que reacciona con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, típicamente óxido de etileno u óxido de propileno o sus mezclas. Por ejemplo, se puede producir un poliéter hidroxilo-funcional haciendo reaccionar primeramente propilenglicol con óxido de propileno, seguido de la posterior reacción con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios, y por lo tanto se prefieren. Como poliéter polioles comerciales útiles, se incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno reaccionado con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno reaccionado con propilenglicol, y poli(tetrametilglicol) que comprende agua reaccionada con tetrahidrofurano (PTMG). El politetrametilén éter glicol (PTMEG) es el intermediario poliéter preferido. Los poliéter polioles incluyen además aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, un aducto de etilendiamina consistente en el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, un aducto de dietilentriamina consistente en el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y poliéter polioles de tipo poliamida similares. También se pueden utilizar copoliéteres en la presente invención. Como copoliéteres típicos, se incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o THF y óxido de propileno. Éstos pueden ser adquiridos de BASF como Poly THF B, un copolímero de bloque, y poli THF R, un copolímero aleatorio. Los diversos intermediarios poliéter tienen generalmente un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por ensayo de los grupos funcionales terminales, el cual es un peso molecular medio, de 500 a 10.000, deseablemente de 500 a 5.000 y preferiblemente de 700 a 3.000.

La resina de poliuretano basada en policarbonato de esta invención es preparada por reacción de un diisocianato con una mezcla de un policarbonato acabado en hidroxilo y un prolongador de cadena. El policarbonato acabado en hidroxilo puede ser preparado por reacción de un glicol con un carbonato.

La Patente Estadounidense N° 4.131.731 divulga policarbonatos acabados en hidroxilo y su preparación. Dichos policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Se seleccionan glicoles adecuados a partir de dioles cicloalifáticos y alifáticos de 4 a 40, y preferiblemente de 4 a 12, átomos de carbono, y a partir de polioalquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula, conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Como dioles adecuados para uso en la presente invención, se incluyen dioles alifáticos de 4 a 12 átomos de carbono, tales como butanodiol-1,4, pentanodiol-1,4, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2,2,4-

trimetilhexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, dilinoleilglicol hidrogenado y dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos, tales como ciclohexanodiol-1,3, dimetilolciclohexano-1,4, ciclohexanodiol-1,4, dimetilolciclohexano-1,3, 1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un único diol o una mezcla de dioles, dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado.

Los intermediarios policarbonato que están acabados en hidroxilo son generalmente los que se conocen en la técnica y en la literatura. Se seleccionan carbonatos adecuados entre alquilencarbonatos compuestos por un anillo de 5 a 7 miembros que tienen la siguiente fórmula general:



donde R es un radical divalente saturado que contiene de 2 a 6 átomos de carbono lineales. Como carbonatos adecuados para uso aquí, se incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno.

Además, son aquí adecuados los dialquilcarbonatos, los carbonatos cicloalifáticos y los diarilcarbonatos. Los dialquilcarbonatos pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo, y son ejemplos específicos de los mismos dietilcarbonato y dipropilcarbonato. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y puede haber una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Son ejemplos preferidos de diarilcarbonatos, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, difenilcarbonato, ditolilcarbonato y dinaftilcarbonato.

La reacción es llevada a cabo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato, preferiblemente un carbonato de alquileo, en un rango molar de 10:1 a 1:10, pero preferiblemente de 3:1 a 1:3, a una temperatura de 100°C a 300°C y a una presión en el rango de 0,1 a 300 mm de mercurio, en presencia o ausencia de un catalizador de intercambio de éster, eliminando al mismo tiempo los glicoles de bajo punto de ebullición por destilación.

Más concretamente, los policarbonatos acabados en hidroxilo son preparados en dos etapas. En la primera etapa, un glicol reacciona con un carbonato de alquileo para formar un policarbonato acabado en hidroxilo de bajo peso molecular. Se elimina el glicol de punto de ebullición inferior por destilación a una temperatura de 100°C a 300°C, preferiblemente de 150°C a 250°C, bajo una presión reducida de 1,333 a 3,999 kPa (de 10 a 30 mmHg), preferiblemente de 6,666 a 26,664 kPa (de 50 a 200 mmHg). Se usa una columna de fraccionamiento para separar el glicol subproducto de la mezcla de reacción. Se recoge el glicol subproducto por la parte superior de la columna y se devuelven los reactivos carbonato de alquileo y glicol no reaccionados al recipiente de reacción como reflujo. Se puede usar una corriente de gas inerte o un solvente inerte para facilitar la eliminación del glicol subproducto a medida que éste se forma. Cuando la cantidad de glicol subproducto obtenido indica que el grado de polimerización del policarbonato acabado en hidroxilo es de 2 a 10, se reduce gradualmente la presión hasta un valor de 13,3 kPa a 1,33 kPa (de 0,1 a 10 mmHg) y se retiran el glicol y el carbonato de alquileo no reaccionados. Esto marca el comienzo de la segunda etapa de reacción, durante la cual se condensa el policarbonato acabado en hidroxilo de bajo peso molecular destilando el glicol a medida que se forma a una temperatura de 100°C a 300°C, preferiblemente de 150°C a 250°C, y a una presión de 13,3 kPa a 1,33 kPa (de 0,1 a 10 mmHg), hasta que se alcanza el peso molecular deseado del policarbonato acabado en hidroxilo. El peso molecular (M_n) de los policarbonatos acabados en hidroxilo puede variar de 500 a 10.000, pero, en una realización preferida, será de 500 a 2.500.

Los glicoles prolongadores adecuados (es decir, prolongadores de cadena) son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hidroquinona di(hidroxietil) éter, neopentilglicol y similares, siendo preferido el 1,4-butanodiol.

El polímero de TPU deseado usado en la composición de TPU es generalmente producido a partir de los intermediarios antes indicados, tales como un poliéster, poliéter o policarbonato acabado en hidroxilo, preferiblemente un poliéter, que reacciona además con un poliisocianato, preferiblemente un diisocianato, junto con un glicol prolongador, deseablemente en un así llamado proceso de una etapa o en una correacción simultánea de

intermediario poliéster, policarbonato o poliéter, diisocianato y glicol prolongador, para producir un polímero de TPU lineal de alto peso molecular. La preparación del macroglicol es generalmente bien conocida en la técnica y en la literatura, y se puede usar cualquier método adecuado. El peso molecular medio ponderal (Mw) del polímero de TPU es generalmente de 80.000 a 800.000, y preferiblemente de 90.000 a 450.000 Daltons. La cantidad de peso equivalente de diisocianato con respecto a la cantidad de peso equivalente total de componentes que contienen hidroxilo, es decir, el poliéster, poliéter o policarbonato acabado en hidroxilo, y de glicol prolongador de cadena es de 0,95 a 1,10, deseablemente de 0,96 a 1,02 y preferiblemente de 0,97 a 1,005. Como diisocianatos adecuados, se incluyen diisocianatos aromáticos, tales como: 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) (MDI); m-xililendiisocianato (XDI), fenilen-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato y toluendiisocianato (TDI); así como diisocianatos alifáticos, tales como isoforonodiisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexildiisocianato (CHDI), decano-1,10-diisocianato y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato. El diisocianato más preferido es el 4,4'-metilenbis(fenilisocianato), es decir, el MDI.

En una realización, el TPU está substancialmente libre de entrecruzamiento y preferiblemente libre de entrecruzamiento.

El polímero de TPU deseado utilizado en la composición de TPU es generalmente producido a partir de los intermediarios antes indicados en un así llamado proceso de una etapa o en una correacción simultánea de intermediario poliéster, policarbonato o poliéter, poliisocianato y prolongador de cadena, para producir un polímero de TPU lineal de alto peso molecular.

En una realización, el proceso de polimerización en una etapa se produce generalmente *in situ*, donde se produce una reacción simultánea entre los componentes, es decir, el uno o más intermediarios, el uno o más poliisocianatos y el uno o más prolongadores de cadena. La reacción se inicia generalmente a temperaturas de 100°C a 120°C. Dado que la reacción es exotérmica, la temperatura de la reacción generalmente aumenta a 220°C-250°C. En una realización ejemplar, el polímero de TPU puede ser aglomerado tras la reacción. Se pueden incorporar los componentes pirorretardantes y/o el estabilizador durante la producción del TPU y/o con las pellas de polímero de TPU para formar una composición pirorretardante en un proceso posterior. Se pueden incorporar los aditivos pirorretardantes eventuales y/o los aditivos no pirorretardantes eventuales durante la producción del TPU y/o con las pellas de polímero de TPU para formar una composición pirorretardante en un proceso posterior.

Se pueden combinar entre sí el polímero de TPU y los componentes pirorretardantes orgánicos y otros componentes por cualquier medio conocido para los expertos en la técnica. Si se usa un polímero de TPU aglomerado, se puede fundir el polímero a una temperatura de 150°C a 230°C, preferiblemente de 160 a 190°C y más preferiblemente de 170 a 180°C. La temperatura particular usada dependerá del polímero de TPU particular usado, como es bien sabido para los expertos en la técnica. Se mezclan el polímero de TPU y los componentes pirorretardantes, el estabilizador y/o los aditivos eventuales para formar una mezcla física íntima. Se puede realizar la mezcla en cualquier dispositivo de mezcla comúnmente utilizado capaz de proporcionar una mezcla de cizalladura, pero se usa preferiblemente un extrusor de doble hélice que tiene múltiples zonas de calentamiento con múltiples entradas de alimentación para el proceso de mezcla y fusión.

Se pueden premezclar el polímero de TPU, los componentes pirorretardantes y el estabilizador y los aditivos eventuales antes de añadirlos al extrusor de formación de compuestos, o se pueden añadir o dosificar en el extrusor de formación de compuestos en diferentes corrientes y en diferentes zonas del extrusor.

En otra realización, no se aglomera el polímero de TPU antes de la adición de los componentes pirorretardantes. En lugar de ello, el proceso para la formación de una composición de poliuretano termoplástico pirorretardante es un proceso continuo *in situ*. Se añaden los ingredientes para formar el polímero de poliuretano termoplástico a un recipiente de reacción, tal como un extrusor de doble hélice como se ha indicado anteriormente. Tras la formación del polímero de poliuretano termoplástico, se pueden añadir o dosificar los componentes pirorretardantes, el estabilizador y los aditivos eventuales en el extrusor en diferentes corrientes y/o en diferentes zonas del extrusor para formar una composición de poliuretano termoplástico. Se añaden los componentes pirorretardantes, el estabilizador y/o los aditivos eventuales en una cantidad suficiente para impartir al menos una característica pirorretardante predeterminada a la composición, como se indica con más detalle a continuación.

La composición de TPU resultante puede salir de la boquilla del extrusor en estado fundido y ser peletizada y almacenada para su uso posterior en la fabricación de artículos acabados. Los artículos acabados pueden tener partes moldeadas por inyección, especialmente usando composiciones de TPU basadas en poliéter, policarbonato o poliéster poliuretano. Otros artículos acabados pueden tener perfiles extruidos. La composición de TPU puede ser utilizada como recubrimiento de cables, tal como se indica con más detalle a continuación.

Los poliuretanos termoplásticos son generalmente valorados en aplicaciones de uso final por su resistencia a la abrasión y al desgaste, su flexibilidad a baja temperatura, su estabilidad hidrolítica, su dureza y durabilidad, su

facilidad de procesado, su resistencia a la tracción y otros atributos. Cuando hay presencia de aditivos, tales como pirorretardantes, en una composición de TPU, puede haber alguna reducción en las propiedades deseadas del material. El paquete pirorretardante debería, pues, impartir la pirorretardancia deseada y bajas propiedades de humo sin sacrificar excesivamente otras propiedades del material.

La resistencia a la tracción última deseada de la composición de TPU de esta invención depende de la aplicación de uso final. Por ejemplo, en aplicaciones más exigentes de recubrimiento de hilos y cables, la resistencia a la tracción última debe ser mayor de 20,7 MPa (3.000 psi) y preferiblemente mayor de 24,1 MPa (3.500 psi). Otras aplicaciones que no son tan críticas como el exigente recubrimiento de hilos y cables, tales como películas insufladas, moldeos y similares, pueden usar una resistencia a la tracción última menor, tal como superior a 10,3 MPa (1.500 psi). Se mide la resistencia a la tracción última de la composición de TPU según ASTM D412. Se mide la resistencia a la tracción para la composición de TPU de la presente invención a 500 mm/min (20"/min). En una realización, la resistencia a la tracción última para la composición de TPU de la presente invención es de al menos 27,6 MPa (4.000 psi) y con un alargamiento último de al menos el 400%. En otra realización, la resistencia a la tracción última para la composición de TPU de la presente invención es de al menos 24,1 MPa (3.500 psi) y con un alargamiento último de al menos el 400%. En otra realización, la resistencia a la tracción última para la composición de TPU de la presente invención es de al menos 24,1 MPa (3.500 psi) y con un alargamiento último de al menos el 400%. Cada vez que se calienta la composición de TPU para un procesado térmico adicional (formación de compuesto, extrusión para formar un recubrimiento y similares), la resistencia a la tracción última disminuirá, al igual que también disminuirá el Mw. Es también importante observar que la resistencia a la tracción última a la que se hace referencia en esta divulgación es la resistencia a la tracción medida a 500 mm/min de velocidad de separación de la sujeción.

Las composiciones de TPU pueden ser extruidas para formar el recubrimiento a partir de la composición de TPU previamente producida. Normalmente, la composición de TPU está en forma de pellas para su fácil alimentación en el extrusor. Este método es el más común, ya que la composición de TPU normalmente no es producida por la misma parte que fabrica la construcción de hilos y cables. Sin embargo, según una realización de la invención, el recubrimiento de hilos y cables podría ser extruido directamente del extrusor de formación de compuesto sin pasar por la etapa aparte de peletización de la composición de TPU pirorretardante.

Una característica pirorretardante que se confiere a la composición de TPU es un índice de oxígeno limitante (IOL) mejorado. El índice de oxígeno limitante (IOL) puede ser linealmente relacionado con la resistencia a la llama. Es decir, cuanto mayor sea el IOL, mejor será la formación de carbonizado. El IOL es el porcentaje mínimo de oxígeno que permite a una muestra mantener la combustión en condiciones especificadas a modo de vela, y, por lo tanto, se puede considerar que mide la facilidad de extinción de una muestra. Se ha formalizado la prueba de IOL como ASTM D2863. En muchas aplicaciones, el TPU pirorretardante debe satisfacer una determinada norma de IOL. En una realización de la presente invención se proporciona una composición de TPU pirorretardante que tiene un IOL mayor de 30 y de hasta 37. En una realización, el IOL es de 32, y en otra realización el IOL es de 33. Resultados de IOL de al menos 32 son inesperados para composiciones de TPU, ya que normalmente el IOL es inferior a 30, y más típicamente de aproximadamente 25 para composiciones de TPU pirorretardadas. Muchos clientes requieren un IOL de 35 para cables que se ponen en bandejas en edificios y este requerimiento de un IOL (35) ha impedido el uso de TPU en esta aplicación.

Existen muchas pruebas de inflamabilidad usadas para clasificar los materiales con respecto a la resistencia a la llama, tales como la prueba de combustión UL tema 94 vertical (UL-94 V), NFPA 701 y UL-1581, así como otras. Cada una de estas pruebas fue diseñada para abordar los problemas que presentaban un diseño y una aplicación de producto específicos, los cuales no podían predecirse mediante otros procedimientos de ensayo. Por lo tanto, si un producto pasaba un tipo de prueba de llama, ello no quiere decir que también pasara una prueba de llama hecha a una mayor temperatura, una diferente geometría, un diferente grosor o en la construcción final del artículo. Otra característica pirorretardante es medida mediante el Estándar de Combustión Vertical de Underwriters Laboratories UL 94 (UL-94). Una realización de la presente invención proporciona una composición de TPU pirorretardante capaz de obtener una valoración V0 no goteante en la prueba UL-94 a un grosor de 3,175 mm (125 milipulgadas). Como la valoración UL debe ser siempre reportada con el grosor, una realización ejemplar consigue una valoración V0 a un grosor de 3,175 mm (125 milipulgadas) y no gotea. La composición de TPU pirorretardante de la invención consigue una V0 con propiedades de no goteo.

Otra característica pirorretardante es la baja densidad de humo medida por ASTM E 662. Una realización de la presente invención proporciona una composición de TPU pirorretardante capaz de obtener una densidad de humo (D_s) a 1,5 min < 100, y en otra realización D_s a 4 min < 200, en modo de llama o de no llama. Es muy deseable tener bajas propiedades de humo, especialmente en aplicaciones de transporte.

Las composiciones de TPU, debido a sus propiedades pirorretardantes, a su resistencia a la abrasión y a su buena resistencia a la tracción, son particularmente adecuadas para uso como aislamiento y/o recubrimiento para conductores eléctricos en aplicaciones de construcción de hilos y cables, tales como el recubrimiento para cables blindados, equipo robótico industrial, cables con cubierta no metálica, cables de bombas de pozos profundos y otros

muchos montajes conductores. El comportamiento frente al fuego de una construcción de hilos y cables puede verse influenciado por muchos factores, siendo el recubrimiento un factor. La inflamabilidad del material aislante puede también afectar al rendimiento frente al fuego de la construcción de hilos y cables, así como otros componentes internos, tales como envoltorios de papel, cargas y similares. Una construcción típica de hilos y cables tendrá al menos uno, y típicamente tendrá múltiples, conductores eléctricos, normalmente de 2 a 8 conductores, tales como hilos de cobre. Cada conductor estará típicamente revestido, normalmente por extrusión, con una fina capa de un compuesto aislante polimérico, que puede ser cloruro de polivinilo, polietileno, polietileno entrecruzado, polímeros fluorocarbonados y similares. Los conductores aislados pueden ser envueltos con metal, fibra de vidrio u otro tejido no inflamable. Se envuelven entonces los múltiples conductores en un material de recubrimiento (es decir, la composición de TPU de esta invención) para proteger los conductores eléctricos. Es necesario que este material de recubrimiento sea resistente a la llama en caso de que se produzca un incendio.

Se hacen las realizaciones de construcciones de hilos y cables extruyendo la composición de TPU sobre un haz de conductores aislados para formar un recubrimiento alrededor de los conductores aislados. La Figura 1 es un esquema del cable que muestra un cable generalmente en 4 hecho de un aislante eléctrico 1 y de un ligante de cinta no tejida 2 y la composición de TPU 3. El grosor del recubrimiento depende de los requerimientos de la aplicación de uso final deseada. El grosor típico del recubrimiento es de 0,254 mm a 5,08 mm (de 0,010 a 0,200 pulgadas) y más típicamente de 0,508 mm a 1,524 mm (de 0,020 a 0,060 pulgadas). El recubrimiento más delgado es típicamente de 0,508 a 0,762 mm (de 20 a 30 milipulgadas) y, por lo tanto, es deseable un IOL mínimo de 30 a ese grosor para hacer que el recubrimiento sea adecuado para uso en aplicaciones de combustión de cables de bandeja. Los recubrimientos de cables que contienen conductores eléctricos necesitan ser resistentes a la llama en caso de que se produzca un incendio. El empleo de la composición de TPU de esta invención en el material de recubrimiento reduce los tiempos de combustión del recubrimiento de cables. Las propiedades piroretardantes del recubrimiento de cables son medidas por la prueba VW-1. La prueba VW-1 mide un espécimen vertical del cable acabado en cuanto a no transmitir la llama a lo largo de su longitud y a no transmitir la llama a los materiales combustibles que haya en su proximidad. Las realizaciones de la presente invención en cuanto al material para un recubrimiento de cables proporcionan propiedades piroretardantes mejoradas.

Se comprenderá mejor la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que no guardan conformidad con la invención pero son útiles para entender la invención.

Ejemplos

Se presentan los Ejemplos 1, 2 y 3 en la Tabla 1 para mostrar los piroretardantes no halogenados preferidos en una formulación de poliéter TPU. Los tres ejemplos utilizan un TPU de dureza 95 Shore A en forma de pellas, que se preparó a partir de un intermediario éter politetrametilén éter glicol (PTMEG), prolongador de cadena butanodiol (BDO) y diisocianato MDI. En los Ejemplos 1, 2 y 3 de la presente invención, se mezcló piroretardante de fosfato disponible en forma líquida con el intermediario éter PTMEG antes de la reacción del TPU. En los Ejemplos 1, 2 y 3, se añadieron piroretardante FP-2200, talco y los aditivos 1 a 4 por mezcla de cizalladura al extrusor.

Los Ejemplos 4 a 7 son ejemplos comparativos presentados en la Tabla 2 para mayor ilustración de la singularidad de la presente invención. Todos los ejemplos comparativos fueron realizados a partir de un intermediario éter PTMEG, prolongador de cadena butanodiol (BDO) y diisocianato MDI. En todos los ejemplos comparativos, se añadió piroretardante en forma líquida y se mezcló con el intermediario éter PTMEG antes de la reacción del TPU. Se añadieron los otros aditivos por mezcla de cizalladura al extrusor.

Tabla 1: Ejemplos

Ingredientes (% p)	1	2	3
Éter TPU ¹	63	62,955	62,685
FP-2200 ²	27	27	27
Talco	2	2	2
Fosfato ³	7	7	6,965
Aditivo 1 ⁴ estabilizador	0,2		
Aditivo 2 ⁵ estabilizador	0,5	0,345	0,345
Aditivo 3 ⁶ estabilizador	0,3		
Aditivo 4 ⁷		0,7	1
	100,0	100,0	100,0
1. TPU de dureza 95A Shore 2. Estabilizador ADK FP-2200 de Adeka Corporation 3. NcendX® P-30 de Albermarle Corporation (bisfenol A bis(difenilfosfato) CAS N° 181028-79-5) 4. Irganox 1010 de Ciba-Geigy Corp. Estabilizador- (antioxidante fenólico de un pentaeritritol tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato; CAS N° 6683-19-8)			

5. Tinuvin 328 de Ciba-Geigy Corp. Estabilizador- (absorbente de UV de benzotriazol de un 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol, CAS N° 25973-55-1)
6. Tinuvin 770 de Ciba-Geigy Corp. Estabilizador- (estabilizador frente a la luz de amina bloqueada de un sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, CAS N° 52829-07-9)
7. Naugard 445 de Chemtura (amina aromática, 4,4'-bis(alfa,alfa-dimetilbencil)difenilamina, CAS N° 10081-67-1)

Tabla 2: Ejemplos comparativos

Ingredientes (% p)	4	5	6	7
Éter TPU ⁸	68,95			69,3
Éter TPU ¹		63	62,1	
FP-2200 ²	30			
Talco		2,8	2,8	
Fosfato ³		7	6,9	
Aditivo 1 ⁴				
Aditivo 2 ⁵	0,35			
Aditivo 3 ⁶				
Aditivo 4 ⁷	0,7		1	0,7
Fosfinato ⁹		20	20	
Dipentaeritritol		7	7	
Difenilamina dialquilada ¹⁰		0,1	0,1	
Fenol bloqueado ¹¹			0,1	
Cianurato de melamina			0,1	30
	100,0	100,0	100	100,0
8. Poliéter TPU de dureza 85A Shore como se especifica en la técnica anterior, y con un entrecruzante de trimetilolpropano				
9. Exolit OP 1311 de Clariant GmbH				
10. Statlite S de The Lubrizol Corporation. (Mezcla de difenilaminas octiladas, bencenammina, N-fenil-, producto de reacción con 2,4,4-trimetilpenteno, CAS N° 68411-46-1)				
11. Irganox245 de Ciba-Geigy Corp. (Antioxidante fenólico estéricamente bloqueado, etilenbis(oxietilen)bis(3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato CAS N° 36443-68-2)				

- 5 Se muestran los resultados de las pruebas de las composiciones anteriores en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3 - Resultados

	1	2	3	4	5	6	7
Resistencia a la tracción, mPa (psi) ASTM D412 50,8 cm/min (20"/min) de velocidad de cruceta	23.4 (>3400)	27.9 (4040)	28.4 (4120)	-	10 (1450)	10 (1450)	24.1 (3500)
UL 94 a 1,905 mm (75 milipulgadas) de grosor	VO	VO	***VO/V2	V2	VO	VO	V2
Bajo humo	sí	*	*	**	no	**	sí
IOL	>30	32	33	-	37	37	22
*no estudiado, pero el ejemplo 1 es representativo de los ejemplos 2 y 3, por lo que se esperan bajas propiedades de humo							
**no estudiado							
***95% del tiempo para obtener un VO							

- 10 Los resultados de las pruebas demuestran que los ejemplos 1, 2 y 3 de la invención tienen propiedades de bajo humo y buen IOL y VO sin goteo y una resistencia a la tracción muy mejorada. El ejemplo comparativo 7 tiene una buena resistencia a la tracción, pero una valoración V2 y un IOL de 22. Por lo tanto, los compuestos de TPU pirorretardantes de la presente invención son inesperadamente mejores para aplicaciones pirorretardantes, tales

como recubrimiento y/o aislamiento de hilos y cables.

Todos los compuestos exhibían una buena procesabilidad tanto en la producción del polímero de TPU como en la extrusión del compuesto en forma de lámina.

- 5 Se hicieron construcciones de hilos y cables extruyendo la composición de TPU del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo 7 sobre un haz de conductores aislados para formar un recubrimiento alrededor de los conductores aislados según la Figura 1 que se dará más adelante.

10 Tabla 4: Detalles de los componentes de los cables en la Figura 1

Nº en la Figura	Componentes del cable
1	18AWG (41/30) Cobre chapado en estaño, 0,010" Aislamiento de polietileno (Dow DFDB 6005 NT), DE nominal: 1,68 mm (0,066")
2	Ligante de cinta no tejida
3	Uno de los siguientes TPU del Ejemplo 1 TPU del Ejemplo 7

- 15 Se estudiaron las muestras de cables construidas según la Figura 1 y la Tabla 4 según la prueba de llama de cables VW-1. La prueba de llama VW-1 es una prueba de hilo vertical y es una prueba a pequeña escala realizada sobre un único cable/hilo. En la prueba estándar, la llama de la prueba debe ser nominalmente de 125 mm de altura y debe producir calor a un índice nominal de 500 W. El período entre aplicaciones debe ser de 15 s donde la llama del espécimen cesa en 15 s o menos tiempo, o la duración de la llama del espécimen donde la llama del espécimen persiste más de 15 s. Se estudiaron el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 7 mediante la prueba de llama VW-1.

- 20 La Tabla 5 muestra los resultados de la prueba de llama de cables VW-1. Se registran los tiempos de combustión en segundos (s). Se puede ver que el cable recubierto con el ejemplo comparativo 7 no logra pasar la prueba VW-1, ya que las muestras de cable continúan ardiendo más de 60 s. Los recubrimientos de cable hechos con los materiales de TPU de la presente invención, el ejemplo 1, pasaron la prueba de llama de cables VW-1 a ambos grosores. Los tiempos de combustión tras cada aplicación de llama fueron muy bajos, la marca indicadora estaba sin chamuscar/quemar y no se observaron goteos de llama.
- 25

Tabla 5: Resultados de la prueba de llama de cables VW-1

Material del recubrimiento		Ejemplo 7		Ejemplo 1	
Grosor del recubrimiento		30 milip.*	60 milip.*	30 milip.*	60 milip.*
Muestra 1	Combustión 1	0	1	1	2
	Combustión 2	1	1	1	6
	Combustión 3	52	16	2	2
	Combustión 4	61	13	0	2
	Combustión 5	39	7	1	2
Muestra 2	Combustión 1	1	1	1	1
	Combustión 2	1	2	1	17
	Combustión 3	56	2	13	6
	Combustión 4	97	16	1	4
	Combustión 5	0	11	1	2
Muestra 3	Combustión 1	0	1	0	1
	Combustión 2	1	1	5	2
	Combustión 3	45	3	15	1
	Combustión 4	145	29	3	0
	Combustión 5	0	1	8	0
% de marca indicadora quemada	Muestra 1	0	25	0	0
	Muestra 2	0	0	0	0
	Muestra 3	0	0	0	0
Ignición del algodón S/N	Muestra 1	n	n	n	n
	Muestra 2	n	n	n	n
	Muestra 3	n	n	n	n

ES 2 629 849 T3

Pasa/fracasa	Muestra 1	F	F	P	P
	Muestra 2	F	P	P	P
	Muestra 3	F	P	P	P
*Conversión: 1 milipulgada = 25,4 μm					

Los cables hechos con los compuestos de la invención demostraron un bajo tiempo de combustión, una marca indicadora no chamuscada y ningún goteo de llama.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico pirorretardante consistente en:

- 5 a) al menos un polímero de poliuretano termoplástico, y
 b) un paquete pirorretardante no halogenado orgánico que contiene componentes no reaccionados, que comprende,
- 10 i) un compuesto de fosfato orgánico que está libre de melamina,
 ii) una mezcla de un fosfato orgánico en combinación con un ácido fosfórico orgánico y
 iii) óxido de zinc,
- c) al menos un estabilizador,
 d) eventualmente al menos un componente pirorretardante inorgánico y
 15 e) eventualmente aditivos no pirorretardantes,

lo que da como resultado una composición de TPU con una excelente resistencia a la tracción y alto rendimiento de llama y bajas propiedades de humo mejorados.

20 2. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde el paquete pirorretardante comprende el compuesto de fosfato orgánico seleccionado entre el grupo consistente en triarilfosfato, ésteres de poliarilfosfato, tales como trifenilfosfato, tricresilfosfato, trixililfosfato, cresildifenilfosfato, difenilxililfosfato, 2-bifenildifenilfosfato, ésteres de poliarilfosfato alquilado, tales como trifenilfosfato butilado, t-butilfenildifenilfosfato, bis(t-butil)fenilfosfato, tris(t-butilfenil)fosfato, tris(2,4-di-tbutilfenil)fosfato, trifenilfosfatos isopropilados, trifenilfosfatos isopropilados t-butilados, trifenilfosfatos t-butilados, isopropilfenildifenilfosfato, bis(isopropilfenil)fenilfosfato, (3,4-diisopropilfenil)difenilfosfato, tris(isopropilfenil)fosfato, (1-metil-1-feniletil)fenildifenilfosfato, nonilfenildifenilfosfato, 4-[4-hidroxifenil(propano-2,2-diil)]fenildifenilfosfato, 4-hidroxifenildifenilfosfato, resorcinol bis(difenilfosfato), bisfenol A bis(difenilfosfato), bis(ditolil)isopropiliden-di-p-fenilenbis(fosfato), O,O,O',O'-tetrakis(2,6-dimetilfenil)-O,O'-m-fenilenbisfosfato, ésteres de alquilarilfosfato, tales como 2-etilhexildifenilfosfato, isodecildifenilfosfato, dietilfenetilamidofosfato, diisodecildifenilfosfato, dibutilfenilfosfato, metildifenilfosfato, butildifenilfosfato, difeniloctilfosfato, isoctildifenilfosfato, isopropildifenilfosfato, difenillaurilfosfato, tetradecildifenilfosfato, cetildifenilfosfato, difenilfosfatos cresílicos de ácidos del alquitrán, ésteres de trialquilfosfatos, tales como trietilfosfato, tributilfosfato, tri(butoxietyl)fosfato, metilamida del ácido 3-(dimetilfosfono)propiónico, fosfato cíclico de pentaeritritol y su combinación.

35 3. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde el compuesto de fosfato orgánico en el paquete pirorretardante está libre de melamina, libre de compuestos derivados de melamina o sus combinaciones.

40 4. La composición termoplástica pirorretardante de la reivindicación 1, donde el fosfato orgánico en el componente del paquete pirorretardante está presente en una cantidad del 5 al 25 por ciento del peso total de la composición de TPU.

45 5. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde el compuesto de fosfato en la mezcla de fosfato orgánico en combinación con ácido fosfórico orgánico en el paquete pirorretardante es seleccionado entre el grupo consistente en pirofosfato de piperazina, polifosfato de piperazina y sus combinaciones.

50 6. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde la mezcla de fosfato orgánico en combinación con ácido fosfórico orgánico en el paquete pirorretardante tiene una razón de pesos de fosfato a ácido fosfórico de 1:0,1.

55 7. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde el compuesto de ácido fosfórico en la mezcla en el paquete pirorretardante es seleccionado entre el grupo consistente en ácido fosfórico, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, fosfato de melamina y sus combinaciones.

8. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde la mezcla en el paquete pirorretardante está presente en una cantidad del 10 al 60 por ciento en peso de la composición de TPU total.

60 9. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde los componentes de aditivos no pirorretardantes son seleccionados entre el grupo consistente en colorantes, antioxidantes, antiozonatos, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores frente a la hidrólisis, estabilizadores frente a la luz, estabilizadores frente al calor, estabilizadores frente a la decoloración, tintes, pigmentos, cargas inorgánicas, cargas orgánicas y agentes reforzantes y sus combinaciones, y donde dichos aditivos están presentes en una

cantidad del 0,1 al 30 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

10. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde el estabilizador está presente en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso de la composición de TPU.

11. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde los componentes de aditivos pirorretardantes inorgánicos son seleccionados entre el grupo consistente en óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, carbonatos metálicos, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, talco, óxido de antimonio, arcilla, caolín, wollastonita, nanoarcilla y sus combinaciones, y están presentes en una cantidad del 0 por ciento en peso al 30 por ciento en peso de la composición de TPU.

12. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde el estabilizador es seleccionado entre el grupo consistente en antioxidantes, tales como fenólicos, fosfitos, tioésteres y aminas, estabilizadores frente a la luz, tales como estabilizadores frente a la luz de aminas bloqueadas y absorbentes de UV de benzotiazol, otros estabilizadores del proceso, Irgnox, Naugard y sus combinaciones.

13. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde los polímeros de poliuretano termoplástico son seleccionados entre poliéster poliuretano, poliéter poliuretano, mezclas de policarbonato y poliuretano y sus combinaciones.

14. La composición de poliuretano termoplástico pirorretardante de la reivindicación 1, donde el paquete pirorretardante confiere al menos una característica pirorretardante predeterminada a la composición de poliuretano termoplástico seleccionada entre el grupo consistente en un índice de oxígeno limitante de al menos 30 medido según ASTM D2863, una valoración de llama VO a un grosor de 3,175 mm (125 milipulgadas) sin propiedades de goteo, según se mide de acuerdo con UL 94, bajas características de humo de una densidad de humo (D_s) a 1,5 min < 100 y (D_s) a 4 min < 200 en modo de llama o no de llama, tal como se mide mediante ASTM E662, y donde las propiedades físicas de la composición de TPU tienen una resistencia a la tracción mayor de 20,7 MPa (3.000 psi), según se mide mediante ASTM D412.

15. Un método de producción de una composición de poliuretano termoplástico pirorretardante que consiste en mezclar un paquete pirorretardante no halogenado que comprende:

- a) un compuesto de fosfato orgánico que está libre de melamina,
- b) una mezcla de un fosfato orgánico en combinación con un ácido fosfórico orgánico y
- c) óxido de zinc,

donde los componentes del paquete no reaccionan, y al menos un polímero de poliuretano termoplástico y al menos un estabilizador, para dar como resultado una composición de TPU con una excelente resistencia a la tracción y con un alto rendimiento de llama y bajas propiedades de humo mejorados.

16. El método de la reivindicación 15, que consiste en:

- a) mezclar los ingredientes de poliuretano termoplástico, que comprenden un intermediario polimérico seleccionado entre un poliéster acabado en hidroxilo, un poliéter acabado en hidroxilo, un policarbonato acabado en hidroxilo y sus mezclas, un poliisocianato y un prolongador de cadena, en un dispositivo de mezcla capaz de mezclar por cizalladura los ingredientes de poliuretano termoplástico; y
- b) añadir el paquete pirorretardante no halogenado orgánico al dispositivo de mezcla, donde el paquete pirorretardante incluye un primer compuesto de fosfato orgánico que está libre de melamina presente a un nivel del 5 al 25 por ciento; una segunda mezcla de un fosfato orgánico en combinación con un ácido fosfórico orgánico, donde la mezcla está presente a un nivel del 10 al 45 por ciento en peso; y un tercer componente pirorretardante de un óxido de zinc, donde el óxido de zinc está presente a un nivel del 0,01 al 5 por ciento en peso, donde los componentes del paquete no reaccionan; y
- c) al menos un estabilizador, que comprende antioxidantes, tales como fenólicos, fosfitos, tioésteres y aminas, estabilizadores frente a la luz, tales como estabilizadores frente a la luz de aminas bloqueadas y absorbentes de UV de benzotiazol, y otros estabilizadores del proceso o sus combinaciones, y presentes a un nivel del 0,1 al 5 por ciento en peso;

donde el paquete pirorretardante confiere al menos una característica pirorretardante predeterminada a la composición de poliuretano termoplástico; y que da como resultado una composición de TPU con una excelente resistencia a la tracción y con un alto rendimiento de llama y bajas propiedades de humo mejorados.

17. Una construcción de hilos y cables consistente en:

a) al menos un conductor metálico, donde dicho conductor está aislado con un material polimérico no conductor,
y
b) un recubrimiento pirorretardante que cubre dicho conductor metálico aislado, donde dicho recubrimiento es una composición de poliuretano termoplástico consistente en,

i) al menos un polímero de poliuretano termoplástico y
ii) un paquete pirorretardante no halogenado orgánico que contiene componentes no reaccionados, que comprenden,

a) un compuesto de fosfato orgánico que está libre de melamina,
b) una mezcla de un fosfato orgánico en combinación con un ácido fosfórico orgánico y
c) óxido de zinc;

iii) al menos un estabilizador,
iv) eventualmente, componentes pirorretardantes inorgánicos, y
v) eventualmente, aditivos no pirorretardantes,

para dar como resultado propiedades pirorretardantes, resistencia a la abrasión y una buena resistencia a la tracción.

18. La construcción de hilos y cables de la reivindicación 17, donde las construcciones de hilos y cables son preparadas extruyendo la composición de TPU sobre un haz de conductores aislados para formar un recubrimiento alrededor de los conductores aislados.

19. Un procedimiento para producir la construcción de hilos y cables definida en la reivindicación 17, donde el procedimiento de formación de la composición de poliuretano termoplástico pirorretardante es un procedimiento continuo *in situ*.

20. Un procedimiento para producir una construcción de hilos y cables consistente en:

a) extruir una capa aislada de material polimérico no conductor de al menos un conductor metálico,
b) extruir un recubrimiento pirorretardante para cubrir al menos un conductor metálico aislado, donde el recubrimiento es una composición de poliuretano termoplástico que comprende,

i) al menos un poliuretano termoplástico,
ii) un paquete pirorretardante no halogenado orgánico que contiene componentes no reaccionados, que incluyen:

i. de un 5 a un 25 por ciento en peso de un primer compuesto de fosfato orgánico que está libre de melamina;
ii. de un 10 a un 60 por ciento en peso de un segundo componente pirorretardante no halogenado orgánico que comprende una mezcla de un fosfato orgánico en combinación con un ácido fosfórico orgánico, y
iii. un óxido de zinc;

iii) de un 0,01 a un 5 por ciento en peso de al menos un estabilizador, y donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición de poliuretano termoplástico,

para dar como resultado un hilo y un cable que tienen propiedades pirorretardantes, resistencia a la abrasión y una buena resistencia a la tracción.

FIG.1

