

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 276**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 5/5333 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2012 E 15172658 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2937387**

54 Título: **Composiciones de poliuretano termoplástico retardantes de la llama**

30 Prioridad:

01.03.2011 US 201161447870 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CAO, FEINA;
NESTLERODE, GREG S. y
LU, QIWEI**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 646 276 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

Composiciones de poliuretano termoplástico retardantes de la llama

5 Campo de la invención

La invención se refiere a poliuretanos termoplásticos (TPU) retardantes de la llama que se preparan mezclando ciertos TPU y con un polímero de polifosfonato, por ejemplo, un homopolímero o copolímero. Más específicamente, la invención se refiere a composiciones de TPU que superan las clasificaciones ASTM E84 Clase I y UL94 V0. Las composiciones incluyen un polímero inherentemente disipativo para proporcionar una composición de TPU que tiene propiedades de retardo de la llama, rendimiento de descarga electrostática, buena claridad y/o transparencia, o cualquier combinación de las mismas.

15 Antecedentes de la invención

La invención se refiere a composiciones de TPU con un buen retardo de la llama así como a composiciones de TPU tales que también incluyen polímeros disipadores electrostáticos, además de buena claridad y/o transparencia.

En general, resulta muy difícil mejorar el retardo de la llama de las composiciones de TPU. Esto se debe a que los materiales de TPU generalmente se despolimerizan en monómeros más inflamables de bajo peso molecular cuando se exponen a altos niveles de calor, lo que conduce a goteo y generación de humo. Los retardantes de la llama no halogenados efectivos son especialmente limitados. Aunque puede añadirse un aditivo retardante de la llama líquido a una composición de TPU, generalmente provocan incrementos dramáticos en la densidad del humo vista desde la composición cuando se expone a condiciones de tipo fuego. Cuando se usan retardantes de la llama sólidos tradicionales, la claridad de la composición de TPU resultante, que se requiere para algunas aplicaciones, a menudo se daña e incluso se pierde por completo.

La patente US-3.991.134 divulga composiciones de polímeros termoplásticos transparentes y retardantes de la llama que comprenden un TPU y un copolímero de polivinilfosfonato a base de halógeno utilizado como ignífugo para el poliuretano termoplástico.

La patente EP 0078992 divulga composiciones de polímeros termoplásticos transparentes y retardantes de la llama que comprenden un TPU y un copolímero de polivinilfosfonato a base de halógeno utilizado como ignífugo para el poliuretano termoplástico.

La patente US-5.574.104 divulga composiciones poliméricas disipadoras electrostáticas (ESD) que comprenden un TPU y un polímero de ESD.

Existe el deseo de una composición de TPU con retardo de la llama mejorado y un rendimiento específicamente mejorado en los procedimientos de clasificación ASTM E84 Clase I y UL94 V0. Lo más deseable es lograr estos resultados mejorados sin el uso de un aditivo retardante de la llama halogenado, o de ningún aditivo retardante de la llama. También se desea que tales composiciones de TPU sean intrínsecamente disipadoras con respecto a las cargas electrostáticas. La combinación de materiales con buen retardo de la llama con materiales con buenas propiedades electrostáticas da como resultado una mezcla que ha disminuido la efectividad en una o ambas áreas. Es muy difícil mantener las propiedades deseadas de los materiales y terminar con una composición final que tenga un buen rendimiento en ambas áreas. La claridad y la transparencia añaden otra dificultad y la combinación de materiales, incluso cuando cada uno es claro por sí solo, a menudo da como resultado una mezcla con una claridad reducida. Existe una necesidad de composiciones que equilibren todas estas propiedades dando como resultado materiales con buen retardo de la llama, buenas propiedades electrostáticas y buena claridad.

Sumario de la invención

La invención proporciona una mezcla de:

- (i) un componente poliuretano termoplástico;
- (ii) un componente polímero de polifosfonato, y
- (iii) un componente polímero inherentemente disipativo que contiene sal seleccionado de
 - (a) un polioxirano de bajo peso molecular de cadena extendida;
 - (b) un poliéster polioliol de bajo peso molecular de cadena extendida derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido, éster o anhídrido dicarboxílico; o
 - (c) una combinación de los mismos.

La composición de la invención puede incluir opcionalmente uno o más aditivos adicionales para mejorar el rendimiento.

Las composiciones de la invención también pueden incluir un compatibilizador, como un componente la mezcla adicional, a menudo en forma de un aditivo retardante de la llama que actúa con el componente polímero de polifosfonato para mejorar el rendimiento global de la composición. Este componente adicional puede ser un compuesto orgánico bromado, tal como un diol bromado.

5 La invención proporciona adicionalmente composiciones como las descritas anteriormente (i) que cumplen con una clasificación de clase II o superior medida de acuerdo con la norma ASTM E84; (ii) cumplen con una clasificación V1 o superior medida de acuerdo con UL94; (iii) tienen una turbidez inferior a 50 % medida de acuerdo con la norma ASTM D-1003; (iv) tienen una resistividad superficial de entre 1E6 y 1E12 ohms/cuadrado medida a 50 % de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM D-257 o (v) cualquier combinación de los mismos.

10 La invención proporciona además un método para producir la composición como se describió anteriormente, donde dicho método comprende las etapas de mezclar los componentes (i), (ii) y (iii) en un dispositivo de mezclado interno, tal como un extrusor de doble husillo.

15 La invención proporciona además un artículo polimérico conformado fabricado a partir de una de las composiciones de poliuretano termoplástico descritas en este documento. Estos artículos se pueden preparar mediante métodos de procesamiento de polímeros tradicionales que comprenden: moldeo por inyección, extrusión de láminas, extrusión de perfiles, extrusión de películas sopladas, laminación por fusión, moldeo por compresión, o cualquier combinación de los mismos.

Otras realizaciones preferidas son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

25 Descripción detallada de la invención

Diversas características y realizaciones de la invención se describirán a continuación.

Las composiciones de mezcla

30 Las composiciones de la invención también pueden describirse como composiciones de poliuretano termoplástico retardantes de la llama. Las mezclas también pueden contener uno o más aditivos adicionales para mejorar el rendimiento. Las composiciones de mezcla comprenden además (iii) el componente polímero inherentemente disipativo (IDP), que también se puede denominar TPU disipativo electrostático (ESD-TPU). En algunas realizaciones, estas mezclas: (i) cumplen una clasificación de Clase 2 o mejor, o Clase 1, medida de acuerdo con la norma ASTM E84; (ii) cumplen una clasificación V1 o mejor, o una clasificación V0 medida de acuerdo con UL94; (iii) tiene una turbidez inferior al 50 % o incluso al 30 % medida de acuerdo con la norma ASTM D-1003; (iv) tienen una resistividad superficial de entre 1E6 o 1E7 hasta 1E13 ohms/cuadrado medida a 50 % de humedad relativa de acuerdo con la norma ASTM D-257; o (v) cualquier combinación de los mismos.

40 Las proporciones de las composiciones de mezcla de la invención no están excesivamente limitadas. En algunas realizaciones, el TPU está presente a un 20-80 por ciento en peso de la composición global. En otras realizaciones, el TPU está presente de 30 a 70, 40 a 60, o incluso 50 por ciento en peso de la composición total.

45 El componente polifosfonato puede estar presente en la composición global de 80 a 20, 70 a 30, 60 a 40 o incluso 50 por ciento en peso.

50 El polímero inherentemente disipativo puede estar presente en la composición global de 80 a 20, 70 a 30, 60 a 40 o incluso 50 por ciento en peso. En otras realizaciones, el polímero inherentemente disipativo es de 10 a 70, 20 a 60 o 30 a 50 por ciento del componente TPU, donde los intervalos proporcionados anteriormente para el TPU representan el total combinado del TPU y el polímero inherentemente disipativo en la composición general. En algunas realizaciones, la composición de la invención contiene al menos un 40 por ciento en peso de polímero inherentemente disipativo, hasta cualquiera de los límites superiores mencionados anteriormente.

55 Los aditivos adicionales opcionales, cuando están presentes, pueden estar presentes en la composición total de 0 a 20, de 0,1 a 20, de 0,5 a 10, de 1 a 10 o incluso de 1 a 5 por ciento en peso. Estos intervalos se pueden aplicar al total combinado de todos los aditivos adicionales presentes o a cada aditivo adicional por separado.

El poliuretano termoplástico

60 Las composiciones de la invención incluyen un poliuretano termoplástico, generalmente un poliuretano elastomérico (es decir, no rígido). El componente poliuretano termoplástico (TPU) puede prepararse haciendo reaccionar (a) al menos un poliol intermedio con (b) al menos un diisocianato y (c) al menos un extendedor de cadena. En algunas realizaciones, el TPU es un TPU aromático, es decir, deriva de un diisocianato aromático. En otras realizaciones, el TPU es transparente. Como se usa en la presente memoria, transparente se define como tener una transmisión de luz a través de una hoja de 1,016 mm de al menos 30 %, al menos 50 %, al menos 60 %, 70 %, 80 % e incluso al menos 83 % o 85 %, medido de acuerdo con la norma ASTM D-1003. En algunas realizaciones, el TPU es un

poliéster TPU. En otras realizaciones, el TPU es un poliéster TPU. Los datos de transmisión de luz y turbidez indican el grado de transparencia de los ejemplos con un grosor específico. Estas propiedades pueden evaluarse usando el método de la norma ASTM D-1003. La turbidez da una indicación del grado de transparencia de la muestra, mientras que la transmisión de la luz da una indicación de la translucidez.

5 Los tres reactantes (el intermedio de polioliol, el diisocianato y el extensor de cadena) pueden reaccionar juntos para formar el TPU útil en esta invención. Se puede usar cualquier proceso conocido para hacer reaccionar los tres reactantes para producir el TPU. En una realización, el proceso es un denominado proceso de una etapa donde los tres reactantes se añaden a un reactor de extrusión y se hacen reaccionar. La cantidad de peso equivalente del diisocianato respecto a la cantidad de peso total equivalente de los componentes que contienen hidroxilo, es decir, el intermedio polioliol y el extendedor de cadena glicol, puede ser de 0,95 a 1,10, o de 0,96 a 1,02, e incluso de 0,97 a 1,005. Las temperaturas de reacción que utilizan un catalizador de uretano pueden ser de 175 °C a 245 °C y en otra realización de 180 °C a 220 °C.

15 En general, se puede utilizar cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con los intermedios de polioliol o el extendedor de cadena. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen las diversas alquilaminas, alquil éteres o alquiltiol éteres de bismuto o estaño donde la porción alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, siendo ejemplos específicos octoato de bismuto, laurato de bismuto y similares. Los catalizadores preferidos incluyen los diversos catalizadores de estaño tales como octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y similares. La cantidad de tal catalizador es generalmente pequeña, tal como de 20 a 200 partes por millón basado en el peso total de los reactivos formadores de poliuretano.

25 El TPU también se puede preparar utilizando un proceso de prepolímero. En la ruta del prepolímero, los intermedios de polioliol se hacen reaccionar generalmente con un exceso equivalente de uno o más diisocianatos para formar una solución de prepolímero que tiene diisocianato libre o sin reaccionar en su interior. La reacción se lleva a cabo generalmente a temperaturas de 80 grados C a 220 grados C, o de 150 grados C a 200 grados C en presencia de un catalizador de uretano adecuado. Posteriormente, se añade un extendedor de cadena, como se indicó anteriormente, en una cantidad equivalente generalmente igual a los grupos terminales de isocianato, así como a cualquier compuesto de diisocianato libre o sin reaccionar. La relación equivalente global entre el diisocianato total y el equivalente total del intermedio de polioliol y el extensor de cadena es, por lo tanto, de 0,95 a aproximadamente 1,10, o de 0,96 a 1,02 e incluso de 0,97 a 1,05. La temperatura de reacción de extensión de la cadena es generalmente de 180 grados C a 250 grados C o de 200 grados C a 240 grados C. Generalmente, la ruta del prepolímero se puede llevar a cabo en cualquier dispositivo convencional que incluya un extrusor. En tales realizaciones, los intermedios de polioliol se hacen reaccionar con un exceso equivalente de un diisocianato en una primera porción del extrusor para formar una solución de prepolímero y posteriormente el extensor de cadena se añade en una porción en una etapa posterior y se hace reaccionar con la solución de prepolímero. Se puede utilizar cualquier extrusora convencional, incluidas las extrusoras equipadas con husillos de barrera que tienen una relación entre longitud y diámetro de al menos 20 y en algunas realizaciones al menos 25.

40 En una realización, los ingredientes se mezclan en una extrusora de husillo simple o doble con múltiples zonas de calor y múltiples puertos de alimentación entre su extremo de alimentación y su extremo de matriz. Los ingredientes pueden añadirse en uno o más de los puertos de alimentación y la composición de TPU resultante que sale del extremo de la matriz del extrusor puede ser peletizada.

45 En algunas realizaciones, el intermedio de polioliol incluye poli(dietilenglicol adipato), el diisocianato incluye 4,4'-metileno-bis-(isocianato de fenilo) y el extensor de cadena incluye butanodiol, HQEE (hidroquinona bis(2-hidroxi-etil)éter) o combinaciones de los mismos

50 En algunas realizaciones, el componente poliuretano termoplástico tiene una dureza no superior a 70D, medida de acuerdo con la norma ASTM D2240, y puede en otras realizaciones tener una dureza no superior a 60D y en otras realizaciones puede tener una dureza de 70 A a 55 D.

55 El poliuretano termoplástico puede estar presente al 20-80 por ciento en peso de la composición total, puede ser poliuretano termoplástico de poliéster, como se describió anteriormente, puede tener una dureza de 40D a 55D, o puede incluir cualquier combinación de estas características.

El polifosfonato

60 El componente polímero polifosfonato puede incluir un homopolímero de un fosfonato, un copolímero de dos o más fosfonatos o una combinación de los mismos. Los fosfonatos o ácidos fosfónicos son compuestos orgánicos que pueden estar representados por la estructura: $R^1-P(=O)(-OR^2)(-O^3)$ donde cada R^1 , R^2 y R^3 es independientemente un grupo hidrocarbilo o hidrógeno, que contiene generalmente de 1 a 10 átomos de carbono.

65 Estos polímeros de polifosfonato son distintos de los materiales a base de óxido de fosfina (por ejemplo, los divulgados en la patente US 7893143) y en algunas realizaciones, las composiciones de la invención están sustancialmente exentas de, o incluso exentas de, materiales a base de óxido de fosfina. Los polímeros de

polifosfonato de la presente invención contienen cada uno múltiples átomos de fósforo, ya que el fosfonato es la unidad repetitiva del polímero. Por el contrario, los materiales a base de óxido de fosfina generalmente tienen un único átomo de fósforo.

5 Ejemplos de fosfonatos, que pueden usarse para preparar polifosfonatos adecuados, incluyen: ácido 2-aminoetilfosfónico, dimetil metilfosfonato, ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico, amino tris(ácido metilfosfónico), etilendiamino tetra(ácido metilfosfónico), tetrametilendiamina tetra(ácido metilfosfónico), hexametildiamina tetra(ácido metilfosfónico), dietilentriamina penta(ácido metilfosfónico), ácido fosfonobutano-tricarboxílico, ácido N-(fosfonometil)iminodiacético, ácido 2-carboxietilfosfónico, ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico y amino-tris-(ácido metilfosfónico).

15 En algunas realizaciones, el componente polifosfonato de la invención puede incluir un homopolímero de polifosfonato, un copolímero de bloques polifosfonato-policarbonato o una combinación de los mismos. Los materiales adecuados están comercializados por FRX™ Polymers, Inc.

En algunas realizaciones, el componente polímero de polifosfonato es un polialquilfosfonato y está exento de poliarilfosfonatos, o al menos sustancialmente libre de poliarilfosfonatos.

El polímero inherentemente disipativo

20 Las composiciones de la invención pueden incluir un polímero inherentemente disipativo. Este es un polímero que tiene propiedades de disipación electrostática (ESD). En algunas realizaciones, el polímero comprende un elastómero termoplástico. Tales materiales se pueden describir generalmente como polímeros que tienen en sus estructuras principales segmentos y/o bloques duros y/o cristalinos en combinación con segmentos y/o bloques blandos y/o elásticos.

25 En algunas realizaciones, el polímero inherentemente disipativo incluye un poliuretano termoplástico (TPU), un copolímero poliéter de poliolefina, un elastómero de poliéster termoplástico (COPE), un elastómero de amida de bloque de poliéter (COPA o PEBA), o una combinación de los mismos.

30 Los polímeros adecuados para su uso en las composiciones de la invención también se pueden describir como polímeros derivados de oligómeros de poliéter de bajo peso molecular, donde los polímeros presentan resistividades de superficie y volumen relativamente bajas, pero generalmente están exentos de niveles excesivos de aniones extraíbles.

35 El oligómero de poliéter de bajo peso molecular útil en la invención puede comprender un homopolímero de óxido de etileno que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 5000. El oligómero de poliéter de bajo peso molecular también puede comprender un copolímero de dos o más monómeros copolimerizables donde uno de los monómeros es óxido de etileno y tiene un peso molecular promedio numérico de 200 a 20.000.

40 Los ejemplos de los comonómeros que se pueden copolimerizar con óxido de etileno son: 1,2-epoxipropano (óxido de propileno); 1,2-epoxibutano; 2,3-epoxibutano (cis y trans); 1,2-epoxipentano; 2,3-epoxipentano (cis y trans); 1,2-epoxiheptano; 2,3-epoxiheptano (cis y trans); 3,4-epoxiheptano (cis y trans); 1,2-epoxi heptano; 1,2-epoxidodecano; 1,2-epoxidodecano; 1,2-epoxioctadecano; 7-etil-2-metil-1,2-epoxiundecano; 2,6,8-trimetil-1,2-epoxinonano; óxido de estireno.

45 Otros comonómeros que pueden usarse como comonómeros con el óxido de etileno son: óxido de ciclohexeno; 6-oxabicyclo[3,1,0]-hexano; 7-oxabicyclo[4,1,0]heptano; 3-cloro-1,2-epoxibutano; 3-cloro-2,3-epoxibutano; 3,3-dicloro-1,2-epoxipropano; 3,3,3-tricloro-1,2-epoxipropano; 3-bromo-1,2-epoxibutano, 3-fluoro-1,2-epoxibutano; 3-yodo-1,2-epoxibutano; 1,1-dicloro-1-fluoro-2,3-epoxipropano; 1-cloro-1,1-dicloro-2,3-epoxipropano y 1,1,1,2-pentacloro-3,4-epoxibutano.

50 Los comonómeros típicos con al menos un enlace éter útiles como comonómeros se ilustran por: etil glicidil éter; n-butyl glicidil éter; isobutyl glicidil éter; t-butyl glicidil éter; n-hexil glicidil éter; 2-etilhexil glicidil éter; heptafluoroisopropil glicidil éter, fenil glicidil éter; 4 metil fenil glicidil éter; bencil glicidil éter; 2-feniletal glicidil éter; 1,2-dihidropentafluoroisopropil glicidil éter; 1,2-trihidrotetrafluoroisopropil glicidil éter; 1,1-dihidrotetrafluoropropil glicidil éter; 1,1-dihidranonafluoropentil glicidil éter; 1,1-dihidropentadecafluorooctil glicidil éter; 1,1-dihidropentadecafluorooctil-alfa-metil glicidil éter; 1,1-dihidropentadecafluorooctil-beta-metil glicidil éter; 1,1-dihidropentadecafluorooctil-alfa-etil glicidil éter; 2,2,2-trifluoro-etil-glicidil-éter.

55 Otros comonómeros con al menos un enlace éster que son útiles como comonómeros para copolimerizar con óxido de etileno son, por citar unos pocos, acetato de glicidilo; cloroacetato de glicidilo; butirato de glicidilo y estearato de glicidilo.

60 Los comonómeros insaturados típicos que pueden polimerizarse con óxido de etileno son: alil glicidil éter; 4-vinilciclohexil glicidil éter; alfa-terpinil glicidil éter; ciclohexenilmetil glicidil éter; p-vinilbencil glicidil éter; alifilfenil glicidil

éter; vinil glicidil éter; 3,4-epoxi-1-penteno; 4,5-epoxi-2-penteno; 1,2-epoxi-5,9-ciclododecadieno; 3,4-epoxi-1-vinilciclohexeno; 1,2-epoxi-5-cicloocteno; acrilato de glicidilo; metacrilato de glicidilo; crotonato de glicidilo y 4-hexenoato de glicidilo.

5 Otros monómeros cíclicos adecuados para copolimerizar con óxido de etileno son éteres cíclicos con anillos de cuatro o más miembros que contienen hasta 25 átomos de carbono excepto tetrahidropirano y sus derivados. Ejemplos de éteres cíclicos con anillos de cuatro o más miembros son oxetano (1,3-epóxido), tetrahidrofurano (1,5-epóxido) y oxepano (1,6-epóxido) y sus derivados.

10 Otros monómeros cíclicos adecuados son acetales cíclicos que contienen hasta 25 átomos de carbono. Ejemplos de acetales cíclicos son trioxano, dioxolano, 1,3,6,9-tetraoxacicoundecano, trioxepano, troxocano, dioxepano y sus derivados.

15 Otros monómeros cíclicos adecuados son ésteres cíclicos que contienen hasta 25 átomos de carbono. Ejemplos de ésteres cíclicos son beta-valerolactona, épsilon-caprolactona, zeta-enantolactona, eta-caprilactona, butirolactona y sus derivados. El oligómero de poliéter de bajo peso molecular preparado mediante el método detallado inmediatamente antes puede hacerse reaccionar con una variedad de extendedores de cadena y modificarse con una sal seleccionada para formar el aditivo polimérico disipativo electrostático o agente antiestático de la invención.

20 Una realización preferida del copolímero de bloques de poliéster-éter comprende el producto de reacción de etilenglicol, ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo y polietilenglicol. Estos y otros ejemplos de otros copolímeros de poliéster-éter que pueden utilizarse se mencionan en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 12, John Wiley & Sons, Inc., NY, N.Y., 1988, páginas 49-52, así como en las patentes US- 2.623.031; US-3.651.014; US-3.763.109 y US-3.896.078.

25 Como alternativa, el oligómero de poliéter de bajo peso molecular puede hacerse reaccionar para formar un agente disipativo electrostático que comprende uno o más bloques de poliamida, así como uno o más bloques de oligómero de poliéter de bajo peso molecular. Alternativamente, el oligómero de poliéter de bajo peso molecular puede hacerse reaccionar con la poliamida en presencia de un diácido para formar una amida de éster de poliéter. Se puede encontrar más información sobre este tipo de polímero en la patente US-4.332.920.

30 En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico inherentemente disipativo se prepara haciendo reaccionar al menos un intermedio de polioliol con al menos un diisocianato y al menos un extendedor de cadena. El intermedio de polioliol puede ser un polialquilenglicol y/o un poli(éster de dialquilenglicol). Los polialquilenglicoles adecuados incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol y combinaciones de los mismos. Los intermedios de polioliol de poli(éster de dialquilenglicol) adecuados se pueden derivar a partir de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido dicarboxílico, o un éster o anhídrido del mismo. El intermedio de polioliol también puede ser una mezcla de dos o más tipos diferentes de polioliol. En algunas realizaciones, el intermedio de polioliol incluye un poliéster polioliol y un poliéter polioliol.

35 Con referencia en primer lugar al poliéster intermedio, se sintetiza un polímero de poliéster saturado terminado en hidroxilo haciendo reaccionar equivalentes en exceso de dietilenglicol con un número de equivalentes considerablemente menor de un ácido alifático, preferiblemente un alquilenol, ácido dicarboxílico que tiene de cuatro a diez átomos de carbono, donde el más preferido es el ácido adípico.

40 El intermedio de oligómero de poliéster terminado en hidroxilo se hace reaccionar adicionalmente con un exceso de equivalentes de diisocianato no impedido junto con extendedor de glicol en una llamada co-reacción de una etapa o simultánea de oligómero, diisocianato y extendedor de glicol para producir el poliuretano lineal de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio que varía ampliamente de 60.000 a 500.000, preferiblemente de 80.000 a 180.000, y lo más preferiblemente de 100.000 a 180.000.

45 Como alternativa, un intermedio oligómero de glicol de éter de etileno que comprende un polietilenglicol puede hacerse reaccionar conjuntamente con diisocianato no impedido y extendedor de glicol para producir el polímero de poliuretano de alto peso molecular. Los polietilenglicoles útiles son polímeros lineales de la fórmula general $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$ donde n es el número de unidades repetitivas de éter de etileno y n es al menos 11 y entre 11 y 115. En una base de peso molecular, el intervalo útil de polietilenglicoles tiene un peso molecular promedio de 500 a 5.000 y preferiblemente de 700 a 2.500. Los polietilenglicoles comercializados útiles en esta invención se designan generalmente como polietilenglicol 600, polietilenglicol 1500 y polietilenglicol 4000.

50 De acuerdo con esta invención, se producen poliuretanos termoplásticos de alto peso molecular haciendo reaccionar conjuntamente, preferiblemente en un proceso de una sola etapa, el intermedio oligómero de glicol de éter de etileno, un diisocianato no impedido aromático o alifático, y un extendedor de glicol. En base molar, la cantidad de extendedor de glicol por cada mol de intermedio oligómero de glicol es de aproximadamente 0,1 a 3,0 moles, deseablemente de 0,2 a 2,1 moles y preferiblemente de 0,5 a 1,5 moles. En base molar, el polímero de poliuretano de alto peso molecular comprende de 0,97 a 1,02 moles y preferiblemente 1,0 moles de diisocianato no impedido por cada 1,0 moles totales tanto del extendedor de glicol como del oligómero de glicol (es decir, extendedor de glicol

+ oligómero de glicol-1.0).

Los diisocianatos no impedidos útiles comprenden diisocianatos aromáticos no impedidos e incluyen, por ejemplo, 1,4-diisocianatobenceno (PPDI), 4,4'-metilen-bis(fenil isocianato) MDI), 1,5-naftalen diisocianato (NDI), m-xileno diisocianato (XDI), así como diisocianatos alifáticos cíclicos no impedidos tales como 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI) y H₁₂ MDI. El diisocianato más preferido es MDI. Los glicoles extensores adecuados (es decir, los extendedores de cadena) son glicoles de cadena corta alifáticos que tienen de dos a seis átomos de carbono y que contienen solo grupos alcohol primario. Los glicoles preferidos incluyen dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, hidroquinona di(hidroxietyl)éter y 1,6-hexanodiol, siendo el glicol más preferido 1,4-butanodiol.

De acuerdo con la invención, el intermedio oligómero de éter de etileno terminado en hidroxilo, el diisocianato no impedido y el extendedor alifático de glicol co-reaccionan simultáneamente en un proceso de polimerización de una sola etapa a una temperatura superior a 100 °C y habitualmente 120 °C, con lo que la reacción es exotérmica y la temperatura de reacción se incrementa a 200 °C por encima de 250 °C.

De acuerdo con la invención, el IDP es: (a) un polioxirano de bajo peso molecular de cadena extendida; (b) un poliéster polioli de bajo peso molecular de cadena extendida derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido, éster o anhídrido dicarboxílico; o (c) una combinación de los mismos.

El polioxirano de cadena corta extendida de bajo peso molecular puede ser un oligómero de poliéter de cadena extendida, donde el oligómero de poliéter incluye un homopolímero o copolímero de polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG) o una combinación de los mismos. En otras palabras, el IDP contiene segmentos PEG y/o PPG. El homopolímero o copolímero de PEG puede ser un homopolímero de etilenglicol que tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 2.500 o un copolímero de etilenglicol y al menos otro glicol donde el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 5000.

El polioxirano de bajo peso molecular de cadena corta extendida también puede comprender: un copolímero de bloques de poliéter amida, un copolímero de bloques de poliéter-éster, un copolímero de poliolefina-poliéter o una combinación de los mismos. El dialquilenglicol puede incluir: oxidimetanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 3,3-oxidipropan-1-ol, dibutilenglicol o combinaciones de los mismos.

Los aditivos adicionales para mejorar el rendimiento

Las composiciones de la invención pueden incluir adicionalmente aditivos útiles adicionales, como componentes separados o mezclados en uno o más de los componentes descritos anteriormente, donde tales aditivos se pueden utilizar en cantidades adecuadas. Estos aditivos adicionales opcionales incluyen cargas, cargas de refuerzo, pigmentos, estabilizadores de calor, estabilizadores de UV, retardantes de la llama, plastificantes, modificadores de reología, auxiliares de procesamiento, lubricantes, agentes de desmoldeo y combinaciones de los mismos. Los pigmentos útiles incluyen pigmentos opacificantes tales como dióxido de titanio, óxido de zinc y amarillo de titanato. Los pigmentos útiles también incluyen pigmentos de tinción tales como negro de carbón, óxidos amarillos, óxidos pardos, siena o ámbar en bruto y quemado, óxido de cromo verde, pigmentos de cadmio, pigmentos de cromo y otros óxidos de metales mixtos y pigmentos orgánicos. Las cargas útiles incluyen arcilla de tierra de diatomeas (superfloss), sílice, talco, mica, wallostonita, sulfato de bario y carbonato de calcio. Si se desea, se pueden usar estabilizadores útiles tales como antioxidantes e incluyen antioxidantes fenólicos, mientras que fotoestabilizadores útiles incluyen fosfatos orgánicos y tiolatos de organoestaño (mercapturos). Los lubricantes útiles incluyen estearatos de metal, aceites de parafina y ceras de amida. Los estabilizadores UV útiles incluyen 2-(2'-hidroxifenol)benzotriazoles y 2-hidroxibenzofenonas. Los aditivos también se pueden usar para mejorar la estabilidad hidrolítica del polímero de TPU. Cada uno de estos aditivos adicionales opcionales descritos anteriormente puede estar presente en, o excluidos de, las composiciones descritas en la presente memoria.

En algunas realizaciones, los aditivos adicionales opcionales incluyen ceras, agentes de desmoldeo, antioxidantes, cargas de refuerzo, pigmentos, retardantes de la llama además del componente polímero de polifosfonato, o combinaciones de los mismos. Las cargas de refuerzo adecuadas incluyen cargas minerales y fibras de vidrio.

En algunas realizaciones, las composiciones de la invención están sustancialmente exentas de átomos de flúor, átomos de cloro, átomos de bromo, átomos de yodo, átomos de astato o combinaciones de los mismos (incluyendo iones de dichos átomos). En algunas realizaciones, las composiciones de la invención están sustancialmente exentas de sales y/u otros compuestos que contienen átomos de flúor, cloro, bromo, yodo y/o astato, y/o iones de uno o más de los mismos. En algunas realizaciones, las composiciones de la invención están sustancialmente exentas de todos los átomos de halógeno, sales que contienen halógeno y/u otros compuestos que contienen halógeno. Aquí, por sustancialmente exenta, se entiende que las composiciones contienen menos de 10.000 partes por millón o incluso 10.000 partes por billón de flúor/fluoruro, cloro/cloruro, bromo/bromuro, yodo/yoduro, astatina/astaturo o combinaciones de átomos/iones de los mismos.

65

En algunas realizaciones, el aditivo de rendimiento adicionales que puede estar presente, ya sea en la composición global, o en uno o más componentes de la composición, incluye ceras, adyuvantes del procesamiento, antioxidantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores UV, estabilizadores de hidrólisis, colorantes, retardantes de la llama además del componente polímero de polifosfonato, aditivos iónicos o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos adecuados del aditivo iónico incluyen una sal que contiene metal, un líquido iónico o una combinación de los mismos.

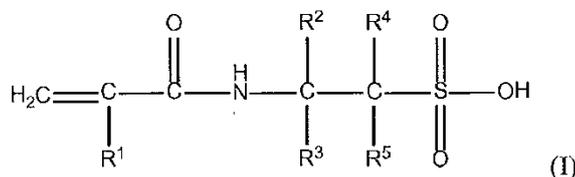
En algunas realizaciones, las composiciones incluyen además un aditivo retardante de la llama secundario, además del polímero de polifosfonato descrito anteriormente. Este retardante de la llama adicional puede actuar como sinergista o promotor, mejorando el rendimiento de la composición global en una o más de las áreas descritas anteriormente y en particular puede mejorar el retardo de la llama global de la composición. En algunas realizaciones, este retardante de la llama adicional es un compuesto orgánico bromado, por ejemplo, un diol bromado. Puede contener de 5 a 20 átomos de carbono, y en algunas realizaciones de 5 a 10, o incluso 5 átomos de carbono, y puede contener un átomo de carbono cuaternario. Además de los intervalos descritos anteriormente, este aditivo adicional puede estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar el retardo de la llama deseado, y en otras realizaciones puede estar presente de 0 a 15 por ciento en peso de la composición total, o incluso de 0 a 10, de 0,1 a 7, o de 0,2 a 5 por ciento en peso de la composición total.

En algunas realizaciones, el aditivo retardante de la llama secundario, que puede actuar como sinergista o promotor, puede incluir compuestos orgánicos bromados. Los ejemplos adecuados incluyen dioles bromados, monoalcoholes bromados, éteres bromados, ésteres bromados, fosfatos bromados y combinaciones de los mismos. Los compuestos orgánicos bromados adecuados pueden incluir tetrabromobisfenol-A, hexabromociclododecano, poli(pentabromobencil acrilato), pentabromobencil acrilato, tetrabromobisfenol A-bis(2,3-dibromopropil éter), tribromofenol, dibromoneopentil glicol, tribromoneopentil alcohol, tris (tribromoneopentil) fosfato y 4,4'-isopropilidenebis[2-(2,6-dibromofenoxi) etanol].

En algunas realizaciones, el aditivo retardante de la llama secundario incluye una sal metálica de un borato halógeno, una sal metálica de fosfato halógeno o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el aditivo retardante de la llama secundario incluye una sal metálica de sulfonato orgánico, por ejemplo, una sal de sodio de un alquilbenzeno sulfonato. En algunas realizaciones, el aditivo retardante de la llama secundario incluye un compuesto que contiene nitrógeno. Estos aditivos retardantes de la llama secundarios pueden estar presentes como un componente separado añadido a la composición, o pueden estar presentes como un aditivo adicional en uno de los componentes descritos anteriormente, particularmente el polímero inherentemente disipativo, que se usa para preparar las composiciones de la invención.

En otras realizaciones más, las composiciones de la invención incluyen una sal metálica exenta de halógeno de un ácido amidoalcanosulfónico, un ácido bencenosulfónico sustituido con hidrocarbilo, o una mezcla de los mismos. Las sales también pueden ser una sal de un polímero derivado de una sal metálica exenta de halógeno de un ácido amidoalcanosulfónico, un ácido bencenosulfónico sustituido con hidrocarbilo o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, la sal se mezcla en el polímero inherentemente disipativo, que luego se combina con los otros componentes descritos anteriormente para preparar las composiciones de la invención.

En algunas realizaciones, la sal es una sal metálica exenta de halógeno de un ácido amidoalcanosulfónico o polímero derivado de dicho ácido donde dicho ácido está representado por la fórmula:



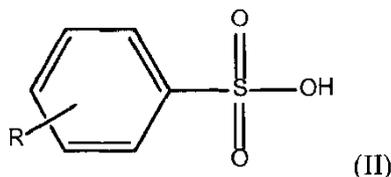
donde R^1 es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo; y cada R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es independientemente hidrógeno, un grupo hidrocarbilo, o $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. En algunas realizaciones, R^1 contiene de 1 a 7 átomos de carbono o de 1 a 6, 1 a 3 o es una mezcla de hidrógeno y grupos hidrocarbilo que contienen de 1 a 3 átomos de carbono. En algunas realizaciones, R^1 es hidrógeno. En algunas realizaciones, cada R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 16 o de 1 a 7 átomos de carbono o incluso de 1 a 6, 3 o incluso 2 átomos de carbono.

Un ejemplo adecuado de estos materiales es el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (Se cree que el material de calidad comercial incluye una fracción de subproducto que contiene dos grupos de ácido sulfónico como se describe anteriormente. Este y otros materiales relacionados se consideran de manera similar como parte de la invención). Este material está comercializado por The Lubrizol Corporation como monómero AMPS®. Otros materiales útiles de este tipo incluyen ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, ácido 2-acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-metacrilamidopropanosulfónico y ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico. Dichos materiales y métodos para

su preparación se divulgan, por ejemplo, en las patentes US-3.544.597 y US-6.448.347.

En algunas realizaciones, la sal es una sal metálica exenta de halógeno de un ácido bencenosulfónico sustituido con hidrocarbilo o un polímero derivado de dicho ácido donde dicho ácido está representado por la fórmula:

5



10 donde R es un grupo hidrocarbilo que contiene de 2 a 24 o incluso de 2 a 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, R contiene de 2 a 15 u 11 a 15 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el ácido de fórmula (II) puede contener uno o más grupos sustituyentes adicionales, donde el grupo sustituyente adicional puede estar ubicado en cualquier parte del anillo aromático, tal como se muestra con el grupo R anterior, y puede contener de 1 a 2 carbonos átomos.

15 Los ejemplos adecuados incluyen ácidos bencenosulfónicos sustituidos con alqueniolo y/o alquilo o derivados del polímero de los mismos. En algunas realizaciones, la sal deriva de un ácido bencenosulfónico sustituido con alqueniolo, tal como ácido estirenosulfónico y/o sulfonatos. En algunas realizaciones, la sal se deriva de un ácido bencenosulfónico sustituido con alquilo tal como ácidos alquilbencenosulfónicos lineales y/o sulfonatos.

20 Las sales de la invención se pueden formar salando los ácidos descritos anteriormente con un metal alcalino y/o alcalinotérreo. En algunas realizaciones, los ácidos se salan con litio, sodio, potasio, magnesio, calcio o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, las sales de la invención son sales de sodio o litio, y en otras realizaciones sales de litio.

25 Como se indicó anteriormente, las sales de la invención pueden ser sales de polímeros derivados de uno o más de los ácidos descritos anteriormente. Estos polímeros pueden ser homopolímeros, copolímeros o incluso terpolímeros. En las polimerizaciones de los ácidos descritos en la presente memoria se pueden usar métodos y materiales bien conocidos, tales como ácido acrílico y materiales similares descritos en las secciones anteriores.

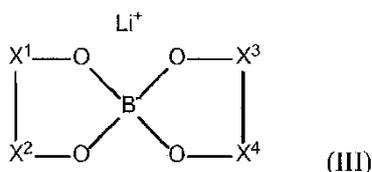
30 En algunas realizaciones, las sales de la invención incluyen: una sal de sodio de un ácido amidoalcanosulfónico representado por la fórmula (I) anterior; una sal de litio de un ácido amidoalcanosulfónico representado por la fórmula (I) anterior; una sal de litio de ácido estirenosulfónico; un copolímero de una sal de litio de ácido estirenosulfónico y ácido acrílico; un copolímero de una sal de litio de un ácido amidoalcanosulfónico representado por la fórmula (I) anterior y ácido acrílico; un terpolímero de una sal de litio de un ácido amidoalcanosulfónico representado por la fórmula (I) anterior, una sal de litio de ácido estirenosulfónico y ácido acrílico; o combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, también se pueden preparar equivalentes de sodio de cualquiera de los ejemplos de litio descritos anteriormente.

40 Aunque el mecanismo exacto de unión y/o atracción de la sal al producto de reacción del polímero no se comprende completamente, la sal puede mejorar inesperadamente las resistividades superficiales y volumétricas del polímero resultante, así como el de cualquier composición donde se mezcle el polímero y esto se puede lograr sin la presencia de niveles inaceptablemente altos de aniones extraíbles. Además, los tiempos de decaimiento estático pueden permanecer en un intervalo aceptable, es decir, los tiempos no son demasiado rápidos ni demasiado lentos. Además, la sal también puede funcionar para mejorar el retardo de la llama del polímero, así como cualquier composición donde se mezcle el polímero. Además, en algunas realizaciones, se observa que la sal aumenta uno o más de estos beneficios sin afectar a la claridad y/o transparencia de la composición global en la cual se usa la sal y/o en la cual se usa el polímero inherentemente disipativo que contiene la sal.

45 Las composiciones de la invención, y en algunas realizaciones, los polímeros inherentemente disipativos descritos anteriormente, también pueden contener una o más sales diferentes que son eficaces como un aditivo ESD, en lugar de o en combinación con las sales descritas anteriormente. En algunas realizaciones, estas sales adicionales incluyen sales que contienen metales que contienen un metal distinto de litio. Estas sales también pueden incluir sales que contienen halógeno. Dichas sales incluyen sales que contienen metal, complejos de sal o compuestos de sal formados por la unión de ion metálico con un ion o molécula no metálicos. La cantidad de sal presente puede ser una cantidad efectiva para proporcionar propiedades de ESD mejoradas a los polímeros inherentemente disipativos y/o a la composición global. Cualquiera de estos componentes de sal puede añadirse durante el proceso de polimerización de una sola etapa usado para preparar el polímero inherentemente disipativo.

50 Las sales adecuadas que pueden usarse en combinación con las descritas anteriormente incluyen sales que contienen litio exentas de halógeno tales como las representadas por la fórmula:

60



donde cada $-X^1-$, $-X^2-$, $-X^3-$ y $-X^4-$ es independientemente $-C(O)-$, $-C(R^1R^2)-$, $-C(O)-C(R^1R^2)-$ o $-C(R^1R^2)-C(R^1R^2)-$ donde cada R^1 y R^2 es independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbilo y donde el R^1 y R^2 de un determinado grupo X puede estar unido para formar un anillo. En algunas realizaciones, la sal está representada por la Fórmula III donde $-X^1-$, $-X^2-$, $-X^3-$ y $-X^4-$ son $-C(O)-$.

Las sales adecuadas también incluyen las estructuras -ato abiertas de tales sales, incluido el bis(oxalato)borato de litio.

En algunas realizaciones, la sal que contiene litio libre de halógeno comprende bis (oxalato) borato de litio, bis (glicol) borato de litio, bis (lactato) borato de litio, bis (malonato) borato de litio, bis (salicilato) borato de litio, litio (glicolato, oxalato) borato, o combinaciones de los mismos.

Ejemplos adicionales de sales que pueden usarse en lugar o en combinación con las descritas anteriormente: $Li-CIO_4$, $Li-N(CF_3 SO_2)_2$, $Li-PF_6$, $Li-AsF_6$, $Li-I$, $Li-Cl$, $Li-Br$, $Li-SCN$, $Li-SO_3CF_3$, $Li-NO_3$, $Li-C(SO_2CF_3)_3$, Li_2S , $Li-OSO_2CF_3$ y $Li-MR_4$, donde M es Al o B, y R es un grupo halógeno, hidrocarbilo, alquilo o arilo. En una realización, la sal es $Li-N(CF_3SO_2)_2$ que se conoce comúnmente como trifluorometano sulfonamida de litio o la sal de litio del ácido trifluorometanosulfónico.

Para cualquiera de estas sales, la cantidad efectiva de la sal seleccionada añadida a la polimerización de una sola etapa puede ser de al menos 0,10, 0,25 o incluso 0,75 partes en peso en base a 100 partes en peso del polímero.

Las composiciones de la invención también pueden incluir aditivos antiestáticos que no contienen metales, tales como líquidos iónicos. Los líquidos adecuados incluyen tri-n-butilmetilamonio bis- (trifluoroetanosulfonil)imida (disponible como FC-4400 de 3M™), una o más líneas de líquidos iónicos Bacionics™ (comercializado por BASF™) y materiales similares.

En algunas realizaciones, la invención permite el uso de disolvente con la sal que contiene metal. El uso de un disolvente puede, en algunas realizaciones, permitir que una menor carga de sal proporcione el mismo beneficio en las propiedades de ESD. Los disolventes adecuados incluyen carbonato de etileno, carbonato de propileno, dimetilsulfóxido, tetrametilen sulfona, tri y tetraetilenglicol dimetiléter, gammabutirolactona y N-metil-2-pirrolidona. Cuando está presente, el disolvente puede usarse en al menos 0,10, 0,50 o incluso 1,0 partes en peso basado en 100 partes en peso del polímero. En algunas realizaciones, las composiciones de la invención están sustancialmente exentas o exentas de cualquiera o de todos los disolventes descritos en la presente memoria.

En otras realizaciones, las composiciones de la invención están sustancialmente exentas o exentas de cualquiera o de todas las sales que contienen metales y/o están sustancialmente exentas o exentas de cualquier aditivo ESD excepto por las sales metálicas exentas de halógeno de un ácido amidoalcanosulfónico, un ácido bencenosulfónico sustituido con hidrocarbilo, o una mezcla de los mismos, o un polímero derivado de una sal metálica exenta de halógeno de un ácido amidoalcanosulfónico, un ácido bencenosulfónico sustituido con hidrocarbilo o una mezcla de los mismos, descrito anteriormente.

La cantidad efectiva de la sal seleccionada en el polímero inherentemente disipativo, o incluso en la composición global, puede ser de al menos 0,10 partes basado en 100 partes del polímero, y en algunas realizaciones, al menos 0,25 partes o incluso al menos 0,75 partes. En algunas realizaciones, estas cantidades son con respecto a cada sal individual presente en la composición. En otras realizaciones, las cantidades se aplican a la cantidad total de todas las sales presentes en la composición.

50 Aplicación industrial

Las composiciones de la invención son útiles para formar cualquier artículo que podría beneficiarse de las propiedades del TPU convencional, pero que también necesita un buen retardo de llama, solo o en combinación con buenas propiedades de disipación electrostática, transparencia o una combinación de las mismas.

Tales artículos no están excesivamente limitados e incluyen una amplia gama de usos y aplicaciones, por ejemplo, materiales de construcción. La invención es de particular valor en aplicaciones que tienen altos requisitos de resistencia a la llama, incluyendo muchos suministros de construcción, tales como tuberías y materiales similares.

60 Cuando el componente IDP opcional está presente, las composiciones se pueden usar en la preparación de artículos poliméricos, especialmente cuando las propiedades de ESD son un problema. Ejemplos de aplicaciones en

las que las composiciones descritas anteriormente pueden usarse son materiales y equipos estructurales y de construcción, carcasas de máquinas, equipos de fabricación y láminas y películas poliméricas. Más específicamente, los ejemplos incluyen: equipo de manejo de combustible tal como líneas de combustible y equipo de retorno de vapor; equipo comercial; revestimientos para pisos tales como salas limpias y áreas de construcción; equipo de sala
5 limpia como suelos y esteras; aplicaciones médicas; partes de batería tales como divisores y/o separadores, etc. Las composiciones de la invención se pueden usar en cualquier artículo que requiera algún nivel de propiedades de ESD.

En una realización, las composiciones de la invención se usan para producir artículos poliméricos que se han de usar como: separadores internos de baterías para su uso en la construcción de baterías de iones de litio; suministros para salas limpias y materiales de construcción; cintas transportadoras antiestáticas; fibras; partes para máquinas de oficina; prendas y zapatos antiestáticos, o combinaciones de los mismos.
10

Las composiciones se pueden usar con diversas técnicas de procesamiento en estado fundido, que incluyen moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo en polvo, extrusión, moldeo por termoformación, moldeo rotacional, sinterización y moldeo al vacío. Los artículos de esta invención también pueden prepararse a partir de resinas producidas por los procesos de suspensión, masa, emulsión o solución.
15

En algunas realizaciones, los artículos de la invención se preparan mediante métodos de procesamiento de polímeros tradicionales que comprenden: moldeo por inyección, extrusión de lámina, extrusión de perfil, extrusión de película soplada, laminación por fusión, moldeo por compresión o cualquier combinación de los mismos.
20

En algunas realizaciones, los artículos poliméricos de la invención son: componentes de construcción para edificios, salas limpias o centros de datos; partes o herramientas usadas en salas limpias; revestimientos de tela, mangueras y tubos; alambres y cables; o combinaciones de los mismos.
25

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final puedan ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Los productos formados de este modo, que incluyen los productos formados al emplear la composición de la invención en su uso pretendido, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil
30

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que exponen realizaciones particularmente ventajosas.
35

Todos los ejemplos descritos a continuación se preparan formulando una combinación de polímeros en una extrusora de doble husillo. A menos que se indique lo contrario, todos estos ejemplos usan los mismos componentes: (i) un poliuretano termoplástico comercializado por The Lubrizol Corporation en la línea de productos Estane®; (ii) un homopolímero de polifosfonato, comercializado por FRX Polymers, Inc.; y (iii) un polímero inherentemente disipativo, fabricado por The Lubrizol™ Corporation en la línea de productos Stat-Rite®. Las mezclas en el Conjunto de ejemplo 2 también incluyen aditivos adicionales para mejorar el rendimiento. Todos los componentes se mezclan en la extrusora de doble husillo en condiciones convencionales. Las mezclas resultantes se convierten a continuación en hojas con un espesor de 0,762 ~ 1,016 mm utilizando una extrusora de husillo único.
40

Conjunto de ejemplo 1
45

Se prepara un conjunto de ejemplos mezclando (i) un poliuretano termoplástico (TPU), (ii) un homopolímero de polifosfonato (PPH) y (iii) un polímero inherentemente disipativo (IDP), a diversas concentraciones. Los mismos componentes, descritos anteriormente, se usan en cada ejemplo. La formulación de cada ejemplo se resume en la tabla a continuación:
50

Tabla I – Formulaciones del Conjunto de ejemplo 1¹

	Ej. comp. 1-1	Ej. comp. 1-2	Ej. comp. 1-3	Ej. 1-4	Ej. 1-5	Ej. 1-6	Ej. 1-7	Ej. 1-8
TPU A ²	100,0	0,0	0,0	42,5	48,0	40,0	37,5	30,0
TPU B ³	0,0	70,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
TPU C ⁴	0,0	0,0	70,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PPH ⁵	0,0	0,0	0,0	15,0	20,0	20,0	25,0	25,0
IDP A ⁶	0,0	0,0	0,0	42,5	32,0	40,0	37,5	45,0
IDP B ⁶	0,0	30,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
IDP C ⁶	0,0	0,0	30,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Total</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>

ES 2 646 276 T3

	Ej. comp. 1-1	Ej. comp. 1-2	Ej. comp. 1-3	Ej. 1-4	Ej. 1-5	Ej. 1-6	Ej. 1-7	Ej. 1-8
<p><i>1 - Todos los valores de formulación en la tabla anterior están en partes en peso.</i></p> <p><i>2 - TPU A es Estane® ETE50DS3, un TPU de poliéster comercializado, dureza Shore 49D.</i></p> <p><i>3 - TPU B es Estane® 58212, un TPU poliéster comercializado, dureza Shore 45D.</i></p> <p><i>4 - TPU C es Estane® ZHF90AT0, un TPU poliéster retardante de la llama comercializado, dureza Shore 91A, que incluye un aditivo retardante de la llama sin polifosfonato.</i></p> <p><i>5 - PPH es FRX™ 100, un homopolímero de polifosfonato comercializado.</i></p> <p><i>6 - IDP A es un IDP a base de TPU modificado con sal donde la sal es una sal de sodio de un ácido amidoalcanosulfónico. IDP B es un IDP a base de TPU modificado con sal que utiliza el mismo TPU que el IDP A, pero una sal diferente, en este caso una sal de litio de una bis(trifluoroalquil)sulfonimida. IDP C es un IDP a base de TPU modificado con sal que usa el mismo TPU que IDP A e IDP B, pero una sal diferente que IDP A e IDP B, en este caso una sal de sodio de un sulfonato de trifluorometano. Si bien estos IDP no son químicamente idénticos, sí usan el mismo componente a base de TPU, un poliuretano a base de PEG, y se consideran ejemplos comparativos valiosos que ayudan a demostrar los beneficios de la invención.</i></p>								

Las composiciones de la invención se probaron para evaluar su retardo de llama. Los métodos de prueba utilizados en esta evaluación incluyen ASTM E84, así como UL 94 y la prueba de índice de oxígeno limitante (LOI), que son procedimientos de prueba aceptados en la industria para determinar las características de rendimiento frente al fuego de varios materiales.

ASTM E84 evalúa las características de combustión superficial de los materiales de construcción. ASTM E84 es una medida de las características de combustión relativas de los materiales de construcción medida por la propagación de la llama y la densidad de humo desarrollada. El dispositivo de prueba está compuesto por una cámara o recinto de prueba de aproximadamente 60,96 cm de ancho x 30,48 cm de alto y 3,810 m de largo. La muestra está montada en el techo de la cámara. En un extremo de la cámara se encuentra la fuente de la llama (dos quemadores de gas) que dirigen la llama hacia arriba contra la superficie de la muestra. Los quemadores de gas liberan calor a una velocidad de aproximadamente 5,28 MJ/min y crean temperaturas de gas cerca de la superficie de la muestra de hasta 871,1 °C. La duración de la prueba es de 10 minutos. Se mide la propagación máxima de la llama. El humo se dirige al final del túnel donde pasa a través de un dispositivo de medición óptica (sistema de fotómetro).

Las medidas se comparan con las de un roble rojo de calidad seleccionada, de 1,27 cm de grosor, que se clasifica como 100. Un producto con una clasificación de propagación de la llama de 25 y una clasificación de humo desarrollado de 50 se conoce comúnmente como material con clasificación 25/50. La norma ASTM E84 se considera una prueba de escala mediana y ha sido ampliamente adoptada para ser utilizada por las autoridades como código de construcción para regular el uso de materiales de acabado interior.

UL 94 es una prueba de inflamabilidad de materiales plásticos para piezas en dispositivos y electrodomésticos. La prueba a pequeña escala se divide en doce categorías de llama. La clasificación de la llama V-0 (montaje vertical) indica que el material se probó en la posición de montaje especificada y se encontró que se quema a una velocidad inferior a un máximo especificado. Las clasificaciones también indican si la muestra goteó partículas inflamadas que encendían un indicador de combustible (algodón) ubicado debajo de la muestra. Una clasificación de V-0 es el mejor resultado que se puede lograr en la prueba, lo que indica que la muestra pasaba las condiciones de prueba UL 94 V-0. Para esta prueba, se utilizan múltiples muestras en la evaluación y se observa que las clasificaciones no reflejan todas las diferencias entre los ejemplos. Específicamente, los solicitantes observan que algunos de los ejemplos de la invención claramente funcionan mejor en la prueba UL 94 que algunos de los ejemplos comparativos (significativamente menos pruebas pueden fallar o mostrar la propiedad indeseada en un ejemplo en comparación con otro) pero debido al esquema de clasificación, estas muestras todavía pueden seguir recibiendo la misma clasificación. Este punto se hace para indicar que dos muestras que obtienen la misma clasificación no necesariamente proporcionan un rendimiento idéntico y pueden distinguirse más de lo que las clasificaciones pueden indicar en un principio. Aun así, las clasificaciones son guías importantes para el rendimiento de los ejemplos y se incluyen por esa razón.

La prueba del índice de oxígeno limitante (LOI) se utiliza ampliamente en la investigación y la herramienta de control de calidad para determinar la inflamabilidad relativa de los materiales poliméricos. Un índice numérico (el LOI) se define como la concentración mínima de oxígeno, en una atmósfera de oxígeno y nitrógeno, necesaria para soportar la combustión descendente de una muestra de prueba montada verticalmente. Por lo tanto, valores de LOI más altos representan un mejor retardo de la llama. El método de prueba generalmente es reproducible con una precisión de + 0.5 % y, aunque originalmente fue diseñado para pruebas de plásticos, el método se ha utilizado ampliamente para evaluar la inflamabilidad relativa de gomas, textiles, papel, revestimientos y otros materiales. La prueba LOI presente a continuación siguió los procedimientos ASTM D2863.

Los datos de turbidez y transmisión de luz también se dan para los ejemplos. Estos resultados indican el grado de transparencia de los ejemplos con un grosor específico. Los resultados fueron recolectados usando la norma ASTM D-1003. La turbidez da una indicación de que la muestra es transparente, mientras que la transmisión de luz da una indicación de translucidez. Cuanto menor es el resultado de la turbidez y/o mayor es el resultado de la transmisión de luz, mayor es la transparencia de la muestra.

Además, también se evaluó para cada muestra las propiedades de ESD. La resistividad superficial y volumétrica se midió usando la norma ASTM D257 a una humedad relativa del 50 %, mientras que la degradación estática se midió usando el FTMS-101C a una humedad relativa del 12 %. Cuanto menor es la resistencia y menor es la cantidad de tiempo descritas para la tasa de decaimiento estático, más conductor es el material.

5

Los resultados para cada ejemplo se resumen a continuación:

Tabla II – Resultados del Conjunto de ejemplo 1

	Ej. comp. 1-1	Ej. comp. 1-2	Ej. comp. 1-3	Ej. 1-4	Ej. 1-5	Ej. 1-6	Ej. 1-7	Ej. 1-8
Retardo de la llama								
ASTM E94								
Índice de propagación de la llama	--	180	180	--	--	--	--	30
Índice de humo desarrollado	--	300	650	--	--	--	--	300
Clasificación general (clase)	--	III	No pasa ³	--	--	--	--	II
UL 94	V-2	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2
LOI	25	24	27	26	27	26	29	23
<i>Transparencia</i>								
Turbidez con 1,016 mm (%)	0,94	1,74	2,0	28,0	3,7	3,9	4,1	26,8
Transmitancia de la luz con 1,016 mm (%)	92,0	87,6	90,0	72,9	87,0	87,2	87,4	87,4
<i>Propiedades de ESD</i>								
Resistividad superficial ¹ (ohms/cuadrado)	1,8E+13	5,0E+09	5,4E+10	7,4E+09	2,5E+11	1,3E+11	2,0E+11	2,E+10
Resistividad volumétrica ¹ (ohm-cm)	>1E+13	5,0E+09	1,6E+09	4,6E+09	2,0E+11	1,6E+11	2,0E+11	2,E+10
Tasa de decaimiento estático ² (1000V-10V, s)	>60	0,1	0,1	0,5	2,6	0,9	1,5	0,1
1 - Las resistividades superficial y volumétrica se miden de acuerdo con la norma ASTM D257 con 50 % de humedad relativa 2 - La tasa de decaimiento estático se mide según el FTMS-101C a 12 % de humedad relativa. 3 - El resultado No pasa del ejemplo, 1-3 indica que el índice de desarrollo de humo del ejemplo era demasiado alto y, por lo tanto, no se incluyó en ninguna clasificación de rendimiento de la prueba.								

10 Los resultados muestran que las composiciones de la invención proporcionan un buen retardo de la llama y también pueden proporcionar buenas propiedades de transparencia y ESD.

Conjunto de ejemplo 2

15 Se prepara un conjunto de ejemplos mezclando (i) un poliuretano termoplástico, (ii) un homopolímero de polifosfonato, (iii) un polímero inherentemente disipativo y (iv) hasta dos aditivos adicionales para mejorar el rendimiento. Los mismos componentes, descritos anteriormente, se usan en cada ejemplo, excepto que el IDP utilizado en el Conjunto de ejemplo 2 es un IDP diferente del utilizado en el Conjunto de ejemplo 1. La formulación de cada ejemplo se resume en la tabla a continuación:

20

Tabla III - Formulaciones del Conjunto de ejemplo 2¹

	Ej. 2-1	Ej. 2-2	Ej. 2-3	Ej. 2-4
TPU A ²	30,00	29,75	34,75	19,25
PPH ³	23,00	24,75	18,00	25,00
IDP A ⁴	45,00	45,00	40,00	45,00
FR1 ⁵	2,00	0,00	0,00	0,00
FR2 ⁶	0,00	0,25	0,00	0,00
FR3 ⁷	0,00	0,00	7,00	0,00

ES 2 646 276 T3

	Ej. 2-1	Ej. 2-2	Ej. 2-3	Ej. 2-4
FR4 ⁸	0,00	0,00	0,00	10,00
MRA ⁹	0,00	0,25	0,25	0,75
<i>Total</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>

1 - Todos los valores de formulación en la tabla anterior están en partes en peso.
 2 - TPU A es Estane® ETE50DS3, un TPU de poliéster comercializado que tiene una dureza Shore 49D.
 3 - PPH es un homopolímero de polifosfonato comercializado.
 4 - IDP A es un IDP a base de TPU modificado con sal donde la sal es una sal de sodio de un ácido amidoalcanosulfónico.
 5 - FR1 es fluoroborato de potasio, un retardante de la llama comercializado, una sal de metal de un borato de halógeno.
 6 - FR2 es KSS-FR, sal de potasio de difenilsulfona sulfonato, retardante de la llama comercializado por Arichem LLC.
 7 - FR3 es FR-522, dibromoneopentilglicol, un retardante de la llama comercializado por ICL Industrial Products.
 8 - FR4 es una mezcla madre compleja que contiene nitrógeno y fósforo en poliuretano termoplástico.
 9 - MRA es un agente de desmoldeo comercializado que no se espera que tenga ningún impacto en las propiedades de ESD de las composiciones, retardo de la llama, pero que se añadió a los Ejemplos 2-2 y 2-3 para facilitar el procesamiento adicional de los ejemplos. Este componente se incluye aquí para completar la formulación.

Los ejemplos descritos anteriormente se prueban luego para evaluar su acción de retardo de llama y sus propiedades de disipación electrostática (ESD) usando los mismos métodos de prueba descritos anteriormente. Los resultados para cada ejemplo se resumen a continuación:

5

Tabla IV – Resultados del Conjunto de ejemplo 2

	Ej. 2-1	Ej. 2-2	Ej. 2-3	Ej. 2-4
<u>Retardo de la llama</u>				
ASTM E94				
Índice de propagación de la llama	--	35	25	75
Índice de humo desarrollado	--	250	250	125
Clasificación general (clase)	--	II	I	II
UL 94	V-0	V-1	V-0	--
LOI	28	28	29	--
<u>Transparencia</u>				
Turbidez con 1,016 mm (%)	61	23	25	--
Transmitancia de la luz con 1,016 mm (%)	83	83	84	--
<u>Propiedades de ESD</u>				
Resistividad superficial ¹ (ohms/cuadrado)	2,8E+10	4,E+10	2,E+10	--
Resistividad volumétrica ¹ (ohm-cm)	4,9E+10	7,E+10	5,E+10	--
Tasa de decaimiento estático ² (1000V-10V, s)	0,1	0,3	0,1	--

1 - Las resistividades superficial y volumétrica se miden de acuerdo con la norma ASTM D257 a 50 % de humedad relativa
 2 - La tasa de decaimiento estático se mide de acuerdo con el FTMS-101C a 12 % de humedad relativa.

Los resultados muestran que las composiciones de la invención proporcionan un buen retardo de la llama y también pueden proporcionar buenas propiedades de transparencia y ESD.

10

Tal como se usa en la presente memoria, y salvo que se defina lo contrario, la expresión “sustancialmente exenta de” puede significar eso y una cantidad que no afecte materialmente a las características básicas y novedosas de la composición considerada, en algunas realizaciones, también puede significar que no más del 5 % , 4 % , 2 % , 1 % , 0,5 % o incluso 0,1 % en peso del material está presente, en otras realizaciones más, puede significar que menos de 1.000 ppm, 500 ppm o incluso 100 ppm del material en cuestión está presente.

15

5 A menos que se indique lo contrario, todos los valores porcentuales, valores de ppm y valores de partes están en peso. A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a los que se hace referencia en la presente memoria debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que pueda estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla de:
- 5 (i) un componente poliuretano termoplástico;
(ii) un componente polímero de polifosfonato, y
(iii) un componente polímero inherentemente disipativo que contiene sal seleccionado de
- 10 (a) un polioxirano de bajo peso molecular de cadena extendida;
(b) un poliéster polioliol de bajo peso molecular de cadena extendida derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido, éster o anhídrido dicarboxílico; o
(c) una combinación de los mismos.
2. La composición de la reivindicación 1, donde el componente (i), el componente poliuretano termoplástico, comprende un poliuretano termoplástico preparado haciendo reaccionar (a) al menos un intermedio de polioliol con (b) al menos un diisocianato y (c) al menos un extendedor de cadena; donde el poliuretano termoplástico está presente de un 20 a un 80 por ciento en peso de la composición total.
3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el componente (ii), el componente polifosfonato, comprende un homopolímero de un fosfonato, un copolímero de dos o más fosfonatos, o una combinación de los mismos.
4. La composición de la reivindicación 1, donde el polioxirano de bajo peso molecular de cadena extendida es un oligómero de poliéter de cadena extendida, donde dicho oligómero de poliéter comprende un homopolímero o copolímero de polietilenglicol, polipropilenglicol o una combinación de los mismos.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente polímero inherentemente disipativo que contiene sal (iii) comprende una sal seleccionada de sal de sodio de un ácido amidoalcanosulfónico; una sal de litio de ácido estirenosulfónico; un copolímero de una sal de litio de un ácido amidoalcanosulfónico y ácido acrílico; un terpolímero de una sal de litio de un ácido amidoalcanosulfónico, una sal de litio de ácido estirenosulfónico y ácido acrílico; un copolímero de una sal de sodio de un ácido amidoalcanosulfónico y ácido acrílico; un terpolímero de una sal de sodio de un ácido amidoalcanosulfónico, una sal de sodio de ácido estirenosulfónico y ácido acrílico o combinaciones de los mismos.
6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la composición está sustancialmente exenta de átomos de halógeno, sales que contienen halógeno y/u otros compuestos que contienen halógeno.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende además un aditivo retardante de la llama secundario.
8. La composición de la reivindicación 7, donde el aditivo retardante de la llama secundario se selecciona de dioles bromados, monoalcoholes bromados, éteres bromados, ésteres bromados, fosfatos bromados y combinaciones de los mismos.
9. Un método para producir una composición que comprende una mezcla de
- 50 (i) un componente poliuretano termoplástico;
(ii) un componente polímero de polifosfonato, y
(iii) un componente polímero inherentemente disipativo que contiene sal seleccionado de
- 55 (a) un polioxirano de bajo peso molecular de cadena extendida;
(b) un poliéster polioliol de bajo peso molecular de cadena extendida derivado de al menos un dialquilenglicol y al menos un ácido, éster o anhídrido dicarboxílico; o
(c) una combinación de los mismos,
- donde dicho método comprende las etapas de:
- (I) mezclar los componentes (i), (ii) y (iii) en un dispositivo de mezclado interno.
10. Un artículo polimérico conformado que comprende la composición de poliuretano termoplástico retardante de la llama de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. El artículo polimérico conformado de la reivindicación 10, donde dicho artículo se prepara mediante métodos de procesamiento de polímeros tradicionales que comprenden: moldeo por inyección, extrusión de lámina, extrusión de perfil, extrusión de película soplada, laminación por fusión, moldeo por compresión o cualquier combinación de los mismos.

12. El artículo polimérico conformado de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, donde dicho artículo comprende: materiales de envasado para componentes o piezas electrónicas; componentes de construcción para edificios, salas limpias o centros de datos; partes o herramientas usadas en salas limpias; revestimientos de tela, mangueras y tubos; alambres y cables; o combinaciones de los mismos.

5 13. Uso de la composición de poliuretano termoplástico retardante de la llama como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para separadores de batería internos para su uso en la construcción de baterías de iones de litio; suministros para salas limpias y materiales de construcción; cintas transportadoras antiestáticas; fibras; piezas para máquinas de oficina; prendas y zapatos antiestáticos, o combinaciones de los mismos.