

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 693**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04	(2006.01)	C08G 18/73	(2006.01)
C08K 5/3492	(2006.01)	C08G 18/38	(2006.01)
C08K 5/5313	(2006.01)	C08G 18/48	(2006.01)
C08K 5/5317	(2006.01)		
C08K 5/521	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/44	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
H01B 3/30	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2016 PCT/EP2016/069491**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2017 WO17032659**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2016 E 16754268 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3337855**

54 Título: **Poliuretano termoplástico ignífugo**

30 Prioridad:

21.08.2015 EP 15181934

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

01.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HENZE, OLIVER STEFFEN y
MÜHREN, OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 751 693 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 ignífugo

5 La presente invención se refiere a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico TPU-1, que se basa en un diisocianato alifático, un poliuretano termoplástico TPU-2, que se basa en un diisocianato aromático, un cianurato de melamina, un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfónico. Además, la presente invención se refiere al uso de tales composiciones para la fabricación de revestimientos para cables.

10 Los cables fabricados a partir de PVC tienen como desventaja que en la combustión generan gases tóxicos. Por ello se desarrollan productos a base de poliuretanos termoplásticos, que exhiben bajas toxicidades por gas de combustión y exhiben buenas propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión así como flexibilidad. Debido al insuficiente comportamiento frente a la llama, se desarrollan composiciones a base de poliuretanos termoplásticos, que contienen diferentes agentes ignífugos.

15 Los poliuretanos termoplásticos transformados en ignífugos encuentran uso sobre todo en la fabricación de cables, como revestimientos para cables. Al respecto se requieren también frecuentemente cables delgados con revestimientos delgados para cable, que pasen las pruebas pertinentes a la llama (por ejemplo VW1) y que también exhiban suficientes propiedades mecánicas.

20 Al respecto, pueden mezclarse los poliuretanos termoplásticos (TPU) con agentes ignífugos que tienen halógenos y también con agentes ignífugos libres de halógenos. Los poliuretanos termoplásticos ignífugos libres de halógenos tienen al respecto por regla general como ventaja que en la combustión generan gases de combustión menos tóxicos y menos corrosivos. Por ejemplo en los documentos EP 0 617 079 A2, WO 2006/121549 A1 o WO 03/066723 A2 se describen TPU ignífugos libres de halógenos. También el documento US 2013/0059955 A1 divulga composiciones de TPU libres de halógenos con agentes ignífugos a base de fosfato.

25 El documento US 2013/0081853 A1 se refiere a composiciones, preferiblemente composiciones que inhiben la llama libres de halógenos, que comprenden un polímero TPU y una poliolefina así como agentes ignífugos a base de fósforo y otros aditivos. De acuerdo con el documento US 2013/0081853 A1 las composiciones exhiben buenas propiedades mecánicas.

30 También desde hace tiempo se conoce el cianurato de melamina como agente ignífugo para plásticos técnicos. En particular en poliamidas, pero también en poliésteres y otros plásticos, como polímeros a base de estireno, encuentra una amplia aplicación. Así, el documento WO 97/00916 A describe cianurato de melamina en combinación con ácido wolfrámico/sales de ácido wolfrámico como agentes ignífugos para poliamidas alifáticas. El documento EP 0 019 768 A1 divulga el equipamiento ignífugo de poliamidas con una mezcla de cianurato de melamina y fósforo rojo.

35 Al respecto, de acuerdo con el documento WO 03/066723, los materiales que contienen sólo cianurato de melamina como agente ignífugo, para bajos espesores de pared no tienen un buen índice de oxígeno (*Limiting Oxygen Index, LOI*) ni una buena inflamabilidad, determinados por ejemplo mediante el desempeño en una prueba UL 94. También en el documento WO 2006/121549 A1 se describen materiales que como agentes ignífugos contienen una combinación de polifosfato, fosfinato y borato de melamina. Estos materiales alcanzan incluso para bajos espesores de pared un elevado valor LOI, pero no buenos resultados en la prueba UL 94.

40 También se conocen diferentes poliuretanos termoplásticos que como agentes ignífugos contienen combinaciones de cianurato de melamina en unión con compuestos de fósforo. Los documentos EP 0 617 079 A2 y DE 102 24 340 A1 divulgan materiales que tienen un buen desempeño en la prueba UL 94 (en particular en la prueba UL 94V), pero simultáneamente bajos valores LOI.

45 Por ejemplo materiales, que como agentes ignífugos contienen combinaciones de cianurato de melamina con ésteres de ácido fosfórico y ésteres de ácido fosfónico, tienen buenos resultados en las pruebas UL 94V, pero muy bajos valores LOI, por ejemplo < 25 %. Tales combinaciones de cianurato de melamina con ésteres de ácido fosfórico y ésteres de ácido fosfónico no son satisfactorias como agentes ignífugos, sobre todo para revestimientos de cables delgados. Por ejemplo en el documento DIN EN 45545, por norma se requiere un elevado valor LOI para diferentes aplicaciones de protección contra la llama.

50 En contraste, con combinaciones de cianurato de melamina con fosfinatos pueden alcanzarse muy elevados valores LOI (> 30 %), pero no buenos resultados en la prueba UL 94V. Por ejemplo US 6,207,736 B1, US 6,255,371, US 6,365,071 B1, US 6,509,401 B1 y US 6,547,992 B1 divulgan materiales correspondientes.

Muchas de las composiciones conocidas a partir del estado de la técnica no muestran propiedades mecánicas

satisfactorias o exhiben sólo inadecuadas propiedades frente a la llama, como por ejemplo no inflamabilidad y desempeño, en la prueba UL 94V.

5 En el documento PCT/EP2015/053192 se divulgan composiciones que contienen un poliuretano termoplástico, cianurato de melamina y una combinación de agentes ignífugos que tienen fósforo. Estas composiciones tienen, de acuerdo con el documento PCT/EP2015/053192, como ventaja una buena no inflamabilidad combinada con buenas propiedades mecánicas así como con una buena resistencia química.

Además, sin embargo para muchas aplicaciones se requiere también un buen comportamiento respecto al color bajo la influencia de UV. Esto es relevante por ejemplo cuando los materiales son usados en sitios visibles o cables revestidos, que son abandonados a la radiación solar.

10 Partiendo del estado de la técnica, la presente invención basó su objetivo de acuerdo con ello en suministrar poliuretanos termoplásticos ignífugos, que exhiban buenas propiedades mecánicas, muestren buenas propiedades frente a la llama, exhiban simultáneamente una buena resistencia mecánica y química así como adicionalmente se colorean poco o no lo hagan frente a la radiación UV.

15 De acuerdo con la invención, este objetivo es logrado mediante una composición que contiene por lo menos los componentes (i) a (v):

(i) un poliuretano termoplástico TPU-1, que se basa en un diisocianato alifático,

(ii) un poliuretano termoplástico TPU-2, que se basa en un diisocianato aromático,

(iii) un cianurato de melamina,

20 (iv) un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y

(v) otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfínico.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un poliuretano termoplástico TPU-1 y por lo menos un poliuretano termoplástico TPU-2, así como cianurato de melamina y una combinación de dos agentes ignífugos que tienen fósforo (F1) y (F2).

25 Se encontró de manera sorprendente que las composiciones de acuerdo con la invención exhiben frente a las composiciones conocidas a partir de la técnica, mejores propiedades, y que en particular se colorean sólo ligeramente cuando son abandonadas a la luz UV.

30 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen cianurato de melamina. Se ha mostrado de manera sorprendente que las composiciones de acuerdo con la invención, mediante la combinación de los componentes de acuerdo con la invención, exhiben un perfil óptimo de propiedades, en particular para el uso como revestimiento de cables.

En el marco de este documento se entiende como cianurato de melamina, entre otros, productos de calidad completamente comunes en el mercado y permanentemente disponibles en el comercio, preferiblemente en forma de partículas. Son ejemplos de ellos, entre otros, Melapur MC 25 (BASF SE) así como Budit 315 (Budenheim).

35 De acuerdo con la invención, el cianurato de melamina es usado preferiblemente como una sal 1:1 de melamina y ácido cianúrico. Al respecto, el exceso de melamina es por ejemplo inferior a 0,2 %, preferiblemente inferior a 0,15 %, más preferiblemente inferior a 0,1 %. De acuerdo con la invención, el exceso de ácido cianúrico es por ejemplo inferior a 0,25 %, preferiblemente inferior a 0,2 %, más preferiblemente inferior a 0,15 %.

40 En el marco de la presente invención, así mismo es posible que el cianurato de melamina usado sea tratado, por ejemplo con un compuesto orgánico. Los materiales correspondientes son conocidos básicamente a partir del estado de la técnica.

45 El cianurato de melamina adecuado de acuerdo con la invención consiste preferiblemente en partículas, que exhiben usualmente un promedio de diámetro de partícula de 0,1 μm a 100 μm , preferiblemente de 0,5 μm a 60 μm , de modo particular preferiblemente 1 μm a 10 μm . Al respecto, la distribución de tamaño de partículas en el marco de la presente invención puede ser monomodal o también multimodal, por ejemplo bimodal.

Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere a una composición como se describió anteriormente, en la que el cianurato de melamina exhibe un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 100 μm .

El cianurato de melamina está presente en la composición de acuerdo con la invención en cantidades adecuadas. Por ejemplo la fracción del cianurato de melamina en la composición está en el intervalo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad de la composición, composición preferida en el intervalo de 25 a 35 % en peso, referida a la totalidad de la composición, en particular composición en el intervalo de aproximadamente 30 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

5

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que la fracción del cianurato de melamina en la composición está en el intervalo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

Al respecto, la suma de los componentes de la composición da como resultado en cada caso 100 % en peso.

10 De acuerdo con la invención, la composición contiene además un poliuretano termoplástico TPU-1, el cual se basa en un diisocianato alifático, y contiene otro TPU-2, en el que TPU-2 se basa en un diisocianato aromático.

Los poliuretanos termoplásticos son básicamente conocidos. La preparación ocurre de manera corriente mediante reacción de los componentes (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos y dado el caso (c) agentes de alargamiento de cadena, dado el caso en presencia de por lo menos un catalizador (d) y/o (e) agentes auxiliares y/o aditivos corrientes. Los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, (c) agentes de alargamiento de cadena son relacionados individualmente o conjuntamente también como componentes constituyentes.

15

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un poliuretano termoplástico TPU-1, que se basa en un diisocianato alifático, y por lo menos un poliuretano termoplástico TPU-2, que se basa en un diisocianato aromático. De acuerdo con ello, para la preparación del TPU-1 se usa un isocianato alifático, para la preparación de TPU-2 se usa un isocianato aromático.

20

Se ha mostrado que en particular mediante la elevada fracción de TPU-1 en las composiciones de acuerdo con la invención, pueden alcanzarse bajas concentraciones de gas de combustión. Para las composiciones preferidas que, aparte del TPU-1, contienen también el TPU-2, se optimizan adicionalmente, aparte de las concentraciones de gas de combustión y propiedades frente a la llama, también las propiedades mecánicas.

25

Como isocianatos (a) orgánicos para la preparación del TPU-1 se usan preferiblemente isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, más preferiblemente tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metilpentametilendiisocianato-1,5, 2-etilbutilendiisocianato-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilendiisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diclohexilmetano-diisocianato.

30

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico TPU-1 se basa en por lo menos un diisocianato alifático elegido de entre el grupo consistente en hexametilendiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano.

35

Como isocianatos (a) orgánicos para la preparación del TPU-2 se usan preferiblemente isocianatos aralifáticos y/o aromáticos, más preferiblemente 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluidilendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato. De modo particular preferiblemente se usa 4,4'-MDI.

40

De acuerdo con otra forma de realización, por ello la presente invención se refiere a una composición como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico TPU-2 se basa en difenilmetandiisocianato (MDI).

De acuerdo con la invención, como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos pueden usarse básicamente todos los compuestos adecuados conocidos por los expertos con grupos funcionales reactivos frente a los isocianatos. Como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos se usan preferiblemente para TPU-1 y TPU-2, un policarbonatodiol o un politetrahidrofuranopoliol. Los politetrahidrofuranopoliolos adecuados exhiben por ejemplo un peso molecular en el intervalo de 500 a 5000, preferiblemente 500 a 2000, de modo particular preferiblemente 800 a 1200.

45

De acuerdo con la invención se usa preferiblemente por lo menos un policarbonatodiol, preferiblemente policarbonatodiol alifático. Son policarbonatodiolos alifáticos adecuados por ejemplo policarbonatodiolos, que se basan en alcanodiolos. Los policarbonatodiolos adecuados son policarbonatodiolos con grupo funcional OH estrictamente difuncionales, preferiblemente policarbonatodiolos alifáticos con grupo funcional OH estrictamente difuncionales. Los policarbonatodiolos adecuados se basan por ejemplo en butanodiol, pentanodiol o hexanodiol, en particular 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metilpentano-(1,5)-diol o mezclas de ellos, de modo particular preferiblemente 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de ellos. En el marco de la

50

presente invención preferiblemente se usan policarbonatodiolos a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodiolos.

5 Preferiblemente los policarbonatodiolos utilizados exhiben un promedio aritmético de peso molecular M_n en el intervalo de 500 a 4000, determinado mediante GPC, preferiblemente en el intervalo de 650 a 3500, determinado mediante GPC, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 800 a 3000, determinado mediante GPC.

10 De acuerdo con otra forma preferida de realización, la presente invención se refiere también a una composición como se describió anteriormente, en la que el por lo menos un policarbonatodiol es elegido de entre el grupo consistente en policarbonatodiolos a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodiolos a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodiolos y en las que el policarbonatodiol exhibe un promedio aritmético de peso molecular M_n en el intervalo de 500 a 4000, determinado mediante GPC.

Se prefieren más los copolicarbonatodiolos a base de los dioles 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol, preferiblemente con un peso molecular M_n de aproximadamente 2000 g/mol.

15 Como agentes (c) de alargamiento de cadena pueden usarse preferiblemente compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de 0,05 kg/mol a 0,499 kg/mol, preferiblemente compuestos con dos grupos funcionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileo, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono en particular 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, preferiblemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, en los que pueden usarse también mezclas de los agentes de alargamiento de cadena. Preferiblemente los compuestos (c) tienen sólo grupos hidroxilo primarios, de modo muy particular se prefiere 1,4-butanodiol.

25 Los catalizadores (d) que en particular aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos y el agente (c) de alargamiento de cadena, son en una forma preferida de realización aminas terciarias, en particular trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano. En otra forma preferida de realización estos son compuestos metálicos orgánicos como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, preferiblemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferiblemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, preferiblemente dibutil estaño diacetato, dibutilestaño dilaurato o sales de bismuto en las cuales el bismuto está presente preferiblemente en los estados de oxidación 2 o 3, en particular 3. Se prefieren sales de ácidos carboxílicos. Como ácidos carboxílicos se usan preferiblemente ácidos carboxílicos con 6 a 14 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente con 8 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos de sales adecuadas de bismuto neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto. Los catalizadores (d) son usados preferiblemente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto (b) reactivo con los isocianatos. Preferiblemente para la preparación de poliuretanos termoplásticos, que se basan en un diisocianato alifático, se usan catalizadores de bismuto. Para la preparación de poliuretanos termoplásticos, que se basan en un diisocianato aromático, se usan preferiblemente catalizadores de estaño, en particular dioctoato de estaño.

40 Aparte de catalizadores (d), a los componentes (a) a (c) constituyentes pueden añadirse también sustancias auxiliares (e) corrientes. Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad de superficie, materiales de relleno, otros agentes ignífugos, agentes formadores de núcleo, estabilizantes contra la oxidación, lubricantes y agentes desmoldantes, colorantes y pigmentos, dado el caso estabilizantes, por ejemplo contra la hidrólisis, la luz, el calor o la coloración, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes. Los agentes auxiliares y aditivos adecuados pueden ser tomados por ejemplo del Kunststoffhandbuch, volumen VII, editado por Vieweg y Höchtlen, editorial Carl Hanser Verlag, Munich 1966 (pp. 103-113).

50 Los procedimientos de fabricación adecuados para poliuretanos termoplásticos son divulgados por ejemplo en los documentos EP 0922552 A1, DE 10103424 A1 o WO 2006/072461 A1. La fabricación ocurre usualmente en una instalación de banda o en un extrusor de reacción, pero también puede ocurrir a escala de laboratorio, por ejemplo en el procedimiento de inyección manual. Dependiendo de las propiedades materiales de los componentes, se mezclan estos mutuamente de manera inmediata o se mezclan y/o se hacen reaccionar previamente componentes individuales, por ejemplo hasta dar prepolímeros, y se llevan entonces a la poliadición. En otra forma de realización se fabrica primero un poliuretano termoplástico a partir de los componentes constituyentes, dado el caso con catalizador, en el cual dado el caso pueden incorporarse aún sustancias auxiliares. En este material se incorpora entonces al menos un agente ignífugo y se distribuye de manera homogénea. La distribución homogénea ocurre preferiblemente en un extrusor, preferiblemente en un extrusor de dos ondas. Para el ajuste de la dureza de TPU-1 o TPU-2 pueden variarse las cantidades usadas de los componentes (b) y (c) constituyentes en relaciones molares

relativamente amplias, en lo cual usualmente la dureza se eleva con el contenido creciente de agente (c) de alargamiento de cadena.

5 Para la fabricación de poliuretanos termoplásticos, por ejemplo aquellos con una dureza Shore A inferior a 95, preferiblemente Shore A de 95 a 80, de modo particular preferiblemente aproximadamente 85 A, pueden usarse por ejemplo los compuestos (b) con varios grupos hidroxilo esencialmente difuncionales y agentes (c) de alargamiento de cadena, de manera ventajosa en relaciones molares de 1:1 a 1:5, preferiblemente 1:1,5 a 1:4,5, de modo que las mezclas resultantes de los componentes (b) y (c) constituyentes poseen un peso equivalente de hidroxilo mayor a 200, y en particular de 230 a 450, mientras para la fabricación de TPU más duros, por ejemplo aquellos con una dureza Shore A mayor a 98, preferiblemente Shore D de 55 a 75, las relaciones molares de (b):(c) están en el intervalo de 1:5,5 a 1:15, preferiblemente de 1:6 a 1:12,, de modo que las mezclas obtenidas de (b) y (c) exhiben un peso equivalente de hidroxilo de 110 a 200, preferiblemente de 120 a 180.

De acuerdo con la invención, el TPU-1 exhibe preferiblemente una dureza en el intervalo de 85A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1, más preferiblemente en el intervalo de 55D a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1.

15 De acuerdo con la invención, el TPU-2 exhibe preferiblemente una dureza en el intervalo de 70A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1, más preferiblemente en el intervalo de 80A a 60D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 80A a 90A, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1.

20 Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere a una composición como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico TPU-1 exhibe una dureza Shore en el intervalo de 85A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1. De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico TPU-2 exhibe una dureza Shore en el intervalo de 70A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1.

25 Para la fabricación de los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención, se llevan a reacción los componentes (a), (b) y (c) constituyentes preferiblemente en presencia de catalizadores (d) y dado el caso sustancias auxiliares y/o aditivos (e) en tales cantidades que la relación de equivalencia de grupos NCO de los diisocianatos (a) a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c) constituyentes es de 0,9 a 1,1:1, preferiblemente 0,95 a 1,05:1 y en particular aproximadamente 1,0 a 1,04:1.

30 Preferiblemente el TPU-1 exhibe un peso molecular mayor a 100.000 Da, el TPU-2 exhibe preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 50.000 a 150.000 Da. El límite superior para el promedio aritmético de peso molecular de los poliuretanos termoplásticos es determinado como regla mediante la facilidad de procesamiento como también el espectro de propiedades deseadas.

35 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico TPU-1 exhibe un peso molecular en el intervalo de 100.000 Da a 400.000 Da. De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico TPU-2 exhibe un peso molecular en el intervalo de 50.000 a 150.000 Da.

40 La composición de acuerdo con la invención contiene el por lo menos un poliuretano termoplástico TPU-1 y el por lo menos un poliuretano termoplástico TPU-2 en total en una cantidad en el intervalo de 30 % en peso a 75 % en peso, referida a la totalidad de la composición, en particular en el intervalo de 35 % en peso a 75 % en peso, referida a la totalidad de la composición, preferiblemente en el intervalo de 40 % en peso a 70 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 45 % en peso a 65 % en peso y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 50 % en peso a 60 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

45 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que la fracción de la suma de los poliuretanos termoplásticos en la composición está en el intervalo de 30 % en peso a 75 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

Al respecto, la suma de todos los componentes de la composición da como resultado en cada caso 100 % en peso.

50 En el marco de la presente invención, la relación de los poliuretanos termoplásticos usados puede variar en amplios intervalos. Por ejemplo el poliuretano termoplástico TPU-1 y el poliuretano termoplástico TPU-2 son usados en una relación en el intervalo de 2:1 a 1:5. Preferiblemente el poliuretano termoplástico TPU-1 y el poliuretano termoplástico TPU-2 son usados en una relación en el intervalo de 1:1 a 1:5, más preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:4, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1:2,5 a 1:3.

5 En una forma de realización, para la fabricación de las composiciones de acuerdo con la invención, los poliuretanos termoplásticos y agentes ignífugos son procesados en una etapa de trabajo. En otras formas preferidas de realización, para la fabricación de las composiciones de acuerdo con la invención, primero con un extrusor de reacción, una instalación en banda u otro dispositivo adecuado, se fabrica un poliuretano termoplástico, preferiblemente como granulado, en el cual entonces en por lo menos otra etapa de trabajo, o también varias etapas de trabajo, se incorpora otro TPU y otro agente ignífugo.

10 La mezcla del poliuretano termoplástico con el polímero y el agente ignífugo ocurre en un dispositivo de mezcla, que es preferiblemente un amasador interior o un extrusor, preferiblemente un extrusor de dos ondas. En una forma preferida de realización, al menos un agente ignífugo incorporado en el dispositivo de mezcla en la por lo menos otra etapa de trabajo es líquido, es decir líquido a una temperatura de 21 °C. En otra forma preferida de realización del uso de un extrusor, el agente ignífugo incorporado es líquido a una temperatura, que predomina en dirección de flujo del material de llenado en el extrusor, detrás del punto de llenado.

15 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen, aparte de los poliuretanos termoplásticos TPU-1 y TPU-2 así como cianurato de melamina, aun una combinación de dos agentes ignífugos (F1) y (F2) que tienen fósforo. Las composiciones de acuerdo con la invención contienen al respecto por lo menos un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y por lo menos otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfónico.

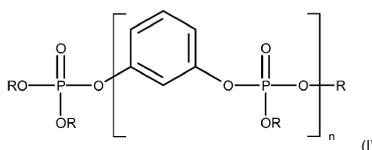
De acuerdo con otra forma preferida de realización, el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es líquido a 21 °C.

20 Preferiblemente los agentes (F1) ignífugos elegidos de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico son sales con catión orgánico o inorgánico o son ésteres orgánicos. Los ésteres orgánicos son derivados de ácidos que tienen fósforo, en los cuales al menos un átomo de oxígeno unido directamente al fósforo está formando éster con un radical orgánico. En una forma preferida de realización el éster orgánico es un éster de alquilo, en otra forma preferida de realización es un éster de arilo. De modo particular
25 preferiblemente todos los grupos hidroxilo del correspondiente ácido que contiene fósforo, están formando éster.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es un éster de ácido fosfórico.

Se prefieren los ésteres orgánicos de fosfato, de modo particular los triésteres del ácido fosfórico, como trialquilfosfatos y en particular triarilfosfatos, como por ejemplo trifenilfosfato.

30 Preferiblemente de acuerdo con la invención como agentes ignífugos, para los poliuretanos termoplásticos se usan ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general (I)



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

35 Si en la fórmula general (I) R representa un radical alquilo, entran en consideración en particular aquellos radicales alquilo con 1 a 8 átomos de C. Como ejemplo de los grupos cicloalquilo se menciona el radical ciclohexilo. Preferiblemente se usan aquellos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general (I) en los cuales R = fenilo o fenilo sustituido con alquilo. n en la fórmula general (I) es en particular 1 o está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 3 a 6. Como ejemplos para los ésteres preferidos de ácido fosfórico de la fórmula general (I) se mencionan el 1,3-fenilen-bis-(difenil)fosfato, el 1,3-fenilen-bis-(dixilenil)fosfato así como los correspondientes
40 productos oligoméricos con un promedio de grado de oligomerización de n = 3 a 6. Un resorcinol preferido es resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), que está presente usualmente en oligómeros.

Otros agentes (F1) ignífugos que tienen fósforo preferidos son bisfenol-A bis-(difenilfosfato) (BDP), que está presente usualmente como oligómero, y difenilcresilfosfato (DPK).

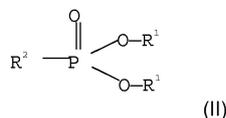
45 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere, de acuerdo con otra forma de realización, también a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es elegido de entre el grupo consistente en resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), bisfenol-A bis-(difenilfosfato) (BDP), y difenilcresilfosfato (DPK).

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a una composición como se

describió anteriormente, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es resorcinol bis-difenilfosfato (RDP).

Los fosfonatos orgánicos son sales con catión orgánico o inorgánico o son los ésteres del ácido fosfónico. Los ésteres preferidos del ácido fosfónico son los diésteres de ácidos de alquil- o fenilfosfónicos. Como ejemplos de los ésteres de ácido fosfónico que van a ser usados de acuerdo con la invención como agentes ignífugos se citan los fosfonatos de la fórmula general (II)

5

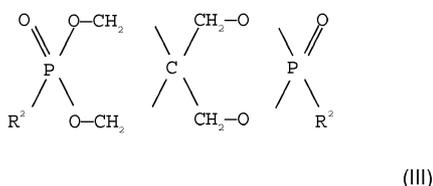


en la que

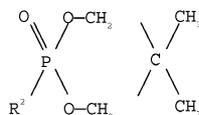
R¹ representa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo dado el caso sustituidos, en los que los dos radicales R¹ pueden estar unidos también mutuamente de manera cíclica y

10 R²: representa un radical alquilo, cicloalquilo o fenilo dado el caso sustituido.

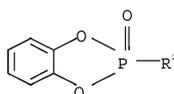
De modo particular son adecuados al respecto los fosfonatos cíclicos como por ejemplo



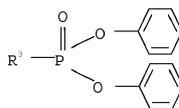
con R² = CH₃ y C₆H₅, que se derivan de pentaeritritol, o



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



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



con R² = un radical fenilo sustituido o también no sustituido.

20 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, las composiciones de acuerdo con la invención contienen al respecto por lo menos un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en alquilésteres de ácido fosfórico y alquilésteres de ácido fosfónico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre los radicales alquilo C₁ a C₁₂, y por lo menos otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfónico.

25 De acuerdo con la invención, el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es por ejemplo elegido de entre el grupo consistente en alquilésteres del ácido fosfórico y alquilésteres de ácido fosfónico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₁₂. Por ejemplo el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, es elegido de entre el grupo consistente en alquilésteres del ácido fosfórico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₁₂. De modo alternativo, el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo puede ser elegido de entre el grupo consistente en alquilésteres del ácido fosfónico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₁₂.

30

En tanto el éster contenga más de un radical alquilo, los radicales alquilo pueden ser iguales o diferentes. De acuerdo con la invención, los radicales alquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos, por ejemplo halogenados. Los

radicales alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. De acuerdo con una forma preferida de realización, los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₈, más preferiblemente elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₆.

- 5 De acuerdo con ello, el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, de acuerdo con otra forma de realización es elegido de entre el grupo consistente en alquilésteres del ácido fosfórico y alquilésteres del ácido fosfónico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₈. Más preferiblemente el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en alquilésteres del ácido fosfórico y alquilésteres del ácido fosfónico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₆. De acuerdo con otra forma de realización, el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, es elegido de entre el grupo consistente en alquilésteres del ácido fosfórico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₈, preferiblemente de entre radicales alquilo C₁ a C₆. De acuerdo con una forma alternativa de realización, el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, es elegido de entre el grupo consistente en alquilésteres del ácido fosfónico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₈, preferiblemente de entre radicales alquilo C₁ a C₆.
- 10
- 15 Por ejemplo el agente (F1) ignífugo es un éster orgánico, en particular es un dialquiléster, en otra forma preferida de realización es un trialquiléster. De modo particular preferiblemente todos los grupos hidroxilo del correspondiente ácido que tiene fósforo, están en forma de éster.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es éster de ácido trialquilfosfórico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₁₂.

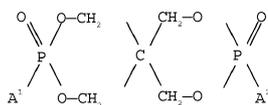
20

Son radicales alquilo adecuados por ejemplo grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos butilo, grupos pentilo, grupos hexilo, grupos heptilo o grupos octilo.

Los ésteres de fosfato orgánicos son los triésteres del ácido fosfórico, como trialquilfosfatos. De acuerdo con la invención es adecuado por ejemplo tris-(2-etilhexil)-fosfato.

- 25 Los ésteres del ácido fosfónico adecuados de acuerdo con la invención son los diésteres de ácidos alquilfosfónicos. Los radicales alquilo adecuados son los mencionados anteriormente.

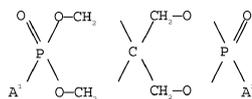
Son fosfonatos adecuados de acuerdo con la invención por ejemplo metanofosfonatos o espirofosfonatos como fosfonatos de la fórmula general (IIIa):



(IIIa)

- 30 en la que A¹ y A² representan independientemente uno de otro un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, preferiblemente representan un grupo metilo.

Según ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es elegido de entre el grupo consistente en trialquilfosfatos, metanofosfonatos y fosfonatos de la fórmula general (IIIa):



(IIIa)

- 35 en la que A¹ y A² representan independientemente uno de otro un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, preferiblemente representan un grupo metilo.

De acuerdo con otra forma de realización la presente invención se refiere también a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es tris-(2-etilhexil)-fosfato.

- 40 De acuerdo con otra forma de realización la presente invención se refiere también a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es dimetilespirofosfonato.

La fracción del agente (F1) ignífugo en la composición de acuerdo con la invención está por ejemplo en el intervalo de 2 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición, preferiblemente en el intervalo de 3 a 10 % en peso,

referida a la totalidad de la composición, en particular en el intervalo de 5 a 8 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

5 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que la fracción del agente (F1) ignífugo está en el intervalo de 2 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

10 Preferiblemente los agentes (F2) ignífugos elegidos de entre derivados del ácido fosfínico, son sales con catión orgánico o inorgánico o son ésteres orgánicos. Los ésteres orgánicos son derivados del ácido fosfínico, en los cuales al menos un átomo de oxígeno unido directamente al fósforo está formando éster con un radical orgánico. En una forma preferida de realización el éster orgánico es un alquiléster, en otra forma preferida de realización es un ariléster. De modo particular preferiblemente todos los grupos hidroxilo del ácido fosfínico están formando éster.

15 Los ésteres de ácido fosfínico tienen la fórmula general $R^1R^2(P=O)OR^3$, en la que todos los tres grupos R^1 , R^2 y R^3 orgánicos pueden ser iguales o diferentes. Los radicales R^1 , R^2 y R^3 son alifáticos o aromáticos y tienen de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10, más preferiblemente 1 a 3. Preferiblemente al menos uno de los radicales es alifático, preferiblemente todos los radicales son alifáticos, de modo muy particular preferiblemente R^1 y R^2 son radicales etilo. Más preferiblemente también R^3 es un radical etilo o un radical metilo. En una forma preferida de realización R^1 , R^2 y R^3 son simultáneamente radicales etilo o radicales metilo.

20 Se prefieren también fosfinatos, es decir las sales del ácido fosfínico. Los radicales R^1 y R^2 son alifáticos o aromáticos y tienen 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 10, más preferiblemente 1 a 3. Preferiblemente al menos uno de los radicales es alifático, preferiblemente todos los radicales son alifáticos, de modo muy particular preferiblemente R^1 y R^2 son radicales etilo. Son sales preferidas de los ácidos fosfínicos las sales de aluminio, calcio o zinc, más preferiblemente sales de aluminio o zinc. Una forma preferida de realización es dietilaluminiofosfinato.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente (F2) ignífugo que tiene fósforo es un fosfinato.

25 De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que el fosfinato es elegido de entre el grupo consistente en fosfinatos de aluminio o fosfinatos de zinc.

30 La fracción del agente (F2) ignífugo en la composición de acuerdo con la invención está por ejemplo en el intervalo de 3 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición, en particular 5 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición, preferiblemente en el intervalo de 7 a 13 % en peso, referida a la totalidad de la composición, en particular en el intervalo de 9 a 11 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello a una composición como se describió anteriormente, en la que la fracción del agente (F2) ignífugo en la composición está en el intervalo de 3 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

35 En una forma de realización, para la fabricación de las composiciones de poliuretano termoplástico de acuerdo con la invención, en una etapa de trabajo se procesan cianurato de melamina y agentes (F1) y (F2) ignífugos. En otras formas preferidas de realización, para la fabricación de las composiciones de acuerdo con la invención primero se fabrica con un extrusor de reacción, una instalación de banda u otro dispositivo adecuado, un poliuretano termoplástico, preferiblemente como granulado, en el cual entonces en por lo menos otra etapa de trabajo, o también varias etapas de trabajo, se incorporan cianurato de melamina y los agentes (F1) y (F2) ignífugos.

40 La mezcla del poliuretano termoplástico con los componentes restantes ocurre en un dispositivo de mezcla, que es preferiblemente un amasador interno o un extrusor, preferiblemente un extrusor de dos ondas. En una forma preferida de realización, al menos un agente ignífugo incorporado en el dispositivo de mezcla en la por lo menos otra etapa de trabajo, es líquido, es decir líquido a una temperatura de 21 °C. En una forma preferida de realización del uso de un extrusor, el agente ignífugo incorporado es al menos parcialmente líquido a una temperatura que predomina en la dirección de flujo del producto empacado en el extrusor detrás del punto de llenado.

45 De acuerdo con la invención, la composición puede contener otro agente ignífugo, por ejemplo también agente ignífugo que tiene fósforo. Sin embargo, preferiblemente la composición de acuerdo con la invención no contiene, aparte del cianurato de melamina y de los agentes (F1) y (F2) ignífugos que tienen fósforo, otros agentes ignífugos.

50 Mediante la combinación de los diferentes agentes ignífugos se optimizan de acuerdo con la invención propiedades mecánicas y propiedades de protección contra la llama.

Al respecto la relación de masa de la suma de los agentes (F1) y (F2) ignífugos que tienen fósforo presentes en la composición, al cianurato de melamina presente en la composición está de acuerdo con la invención en el intervalo

de 1:3 a 1:1, por ejemplo en un intervalo de 1:2.

Según ello, de acuerdo con otra forma de realización la presente invención se refiere también a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos cianurato de melamina, por lo menos un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y por lo menos otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfónico, en la que

- la fracción del poliuretano termoplástico en la composición está en el intervalo de 30 a 75 % en peso,

- la fracción del cianurato de melamina en la composición está en el intervalo de 20 a 40 % en peso,

- la fracción del agente (F2) ignífugo en la composición está en el intervalo de 3 a 15 % en peso, y

- la fracción del agente (F1) ignífugo está en el intervalo de 2 a 15 % en peso,

referida en cada caso a la totalidad de la composición, en la que la suma de los componentes de la composición da como resultado 100 % en peso.

De acuerdo con la invención, la composición puede contener otros componentes, por ejemplo sustancias auxiliares y aditivos corrientes para poliuretanos termoplásticos. Preferiblemente la composición no contiene, aparte del cianurato de melamina, del por lo menos un agente (F1) ignífugo que tiene fósforo y del por lo menos un agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, otros agentes ignífugos. Más preferiblemente la composición de acuerdo con la invención de cianurato de melamina contiene exactamente un agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y exactamente un agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfónico.

La presente invención se refiere también al uso de la composición de acuerdo con la invención que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico ignífugo como se describió anteriormente, para la fabricación de recubrimientos, elementos de amortiguación, fuelles, láminas o fibras, cuerpos moldeados, pisos para edificios y transporte, tejidos "no tejidos", preferiblemente sellos, rodillos, suelas de zapatos, mangueras, cables, tapones para cables, revestimiento para cables, cojines, laminados, perfiles, correas, monturas, espumas, conectores, cables para remolque, módulos solares, revestimientos en automóviles. Se prefiere el uso para la fabricación de revestimientos de cables. La fabricación ocurre preferiblemente a partir de granulados, mediante moldeo por inyección, calandrado, sinterización de polvo, o extrusión y/o mediante formación adicional de espuma de la composición de acuerdo con la invención.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también al uso de una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos cianurato de melamina, por lo menos un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y por lo menos otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfónico como se describió anteriormente, para la fabricación de revestimientos de cables.

De las reivindicaciones y los ejemplos se toman otras formas de realización de la presente invención. Se entiende que los rasgos mencionados anteriormente y aclarados a continuación del objetivo/procedimiento de acuerdo con la invención o de los usos de acuerdo con la invención, son utilizables no sólo en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención. Así por ejemplo comprende implícitamente también la combinación de un rasgo preferido con un rasgo preferido de modo particular, o un rasgo no caracterizado adicionalmente con un rasgo preferido de modo particular, también cuando esta combinación no está mencionada expresamente.

A continuación se citan formas de ejemplo de realización de la presente invención, en las que éstas no limitan la presente invención. En particular la presente invención comprende también aquellas formas de realización, que resultan de las referencias indicadas a continuación y combinaciones de ellas.

1. Composición que contiene por lo menos los componentes (i) a (v):

(i) un poliuretano termoplástico TPU-1, que se basa en un diisocianato alifático,

(ii) un poliuretano termoplástico TPU-2, que se basa en un diisocianato aromático,

(iii) un cianurato de melamina,

(iv) un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y

(v) otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfínico.

2. Composición de acuerdo con la forma 1 de realización, en la que el agente (F2) ignífugo que tiene fósforo es un fosfinato.

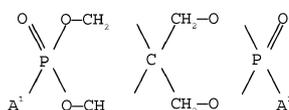
5 3. Composición de acuerdo con la forma 2 de realización, en la que el fosfinato es elegido de entre el grupo consistente en fosfinatos de aluminio o fosfinatos de zinc.

4. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 3 de realización, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es un éster de ácido fosfórico.

10 5. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 4 de realización, en la que el agente (F1) ignífugo es elegido de entre el grupo consistente en resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), bisfenol-A bis-(difenilfosfato) (BDP), y difenilcresilfosfato (DPK).

6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es un éster de ácido trialquil-fosfórico, en el que los radicales alquilo son elegidos de entre radicales alquilo C₁ a C₁₂.

7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente (F1) ignífugo es elegido de entre el grupo consistente en trialquilfosfatos, metanofosfonatos y fosfonatos de la fórmula general (IIIa):



(IIIa)

15 en la que A¹ y A² representan independientemente uno de otro un radical alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C.

8. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 7 de realización, en la que el cianurato de melamina exhibe un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 100 μm.

20 9. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 8 de realización, en la que el poliuretano termoplástico TPU-1 exhibe una dureza Shore en el intervalo de 85A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1.

10. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 9 de realización, en la que el poliuretano termoplástico TPU-1 se basa en por lo menos un diisocianato alifático elegido de entre el grupo consistente en hexametilendiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano.

25 11. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 10 de realización, en la que el poliuretano termoplástico TPU-2 exhibe una dureza Shore en el intervalo de 70A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1.

12. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 11 de realización, en la que el poliuretano termoplástico TPU-2 se basa en difenilmetandiisocianato (MDI).

30 13. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 12 de realización, en la que la fracción de la suma de los poliuretanos termoplásticos en la composición está en el intervalo de 30 a 75 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

14. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 13 de realización, en la que la fracción del cianurato de melamina en la composición está en el intervalo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

35 15. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 14 de realización, en la que la fracción del agente (F2) ignífugo en la composición está en el intervalo de 3 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

16. Composición de acuerdo con una de las formas 1 a 15 de realización, en la que la fracción del agente (F1) ignífugo está en el intervalo de 2 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición.

17. Uso de una composición de acuerdo con una de las formas 1 a 16 de realización para la fabricación de revestimientos de cables.

40 Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración de la invención, sin embargo en ningún modo la limitan respecto al objetivo de la presente invención.

Ejemplos

1. Materiales de entrada

Elastollan 1185A10: TPU de la dureza Shore 85A de la compañía BASF Polyurethanes GmbH, Elastogranstrasse 60, 49448 Lemförde, a base de politetrahidrofuranopoliol (PTHF) con un peso molecular de 1000 g/mol, 1,4-butanodiol, difenilmetano-4,4'-diisocianato.

- 5 Elastollan 3090A10: TPU de la dureza Shore 90A de la compañía BASF Polyurethanes GmbH, Elastogranstrasse 60, 49448 Lemförde, a base de policarbonatopoliol de la compañía Fi. Ube (Eternacoll PH-200D, a base de 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol) con un peso molecular de 2000 g/mol, 1,4-butanodiol, difenilmetano-4,4'-diisocianato.

- 10 Elastollan L 1160D10N: TPU de la dureza Shore 60D de la compañía BASF Polyurethanes GmbH, Elastogranstrasse 60, 49448 Lemförde, a base de politetrahidrofuranopoliol (PTHF) con un peso molecular de 1000 g/mol, 1,4-butanodiol, 4,4'-diisocianatodihexilmetano.

Melapur MC 15 ED: cianurato de melamina (1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, compuesto con 1,3,5-Triazin-2,4,6-triamina (1:1)), # CAS: 37640-57-6, BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Alemania, tamaño de partícula D99% <= 50 µm, D50%<= 4,5 µm, contenido de agua % (p/p) < 0,2.

- 15 Fyrolflex RDP: Resorcinol bis (difetil fosfato), # CAS: 125997-21-9, Supresta Netherlands B.V., Office Park De Hoef, Hoefseweg 1, 3821 AE Amersfoort, Países Bajos, viscosidad a 25 °C = 700 mPas, número de ácido < 0,1 mg de KOH/g, contenido de agua % (p/p) < 0,1.

Exolit OP 1230: dietilfosfinato de aluminio, # CAS: 225789-38-8, Clariant Produkte (Alemania) GmbH, Chemiapark Knapsack, 50351 Hürth, contenido de agua % (p/p) < 0,2, promedio de tamaño de partícula (D50) 20-40 µm.

- 20 Chisorb 622 LT: dimetiléster de ácido butanodioico, polímero con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinetanol, # CAS: 65447-77-0, BASF Polyurethanes GmbH, Postfach 1140, 49440 Lemfoerde, Alemania.

Tinuvin 234: 2-(2H-benzotriazol-2-il)4,6-bis(1-etil-1-feniletifenol # CAS: 70321-86-17, BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Alemania.

2. Preparación de las mezclas

- 25 En la siguiente tabla 1 se citan composiciones, en las cuales se indican los materiales de entrada individuales en partes en peso (GT). Las mezclas fueron fabricadas en cada caso con un extrusor de doble onda tipo ZE 40 A de la compañía Berstorff con una longitud de inclinación de procedimiento de 35 D divididas en 10 cajas. En la tabla 1 se compilan las composiciones (datos en % en peso).

Tabla 1

Composición	1 (VB)	2 (VB)	3	4
1185A10	56,2	55	40	
3090A10				40
L1160D10			15	15
Disflamoll TOF				
Fyrolflex RDP	5	5	5	5
Melapur 15 ED	29,8	29,8	29,8	29,8
Exolit OP 1230	9	9	9	9
Tinuvin 234		0,6	0,6	0,6
Chisorb 622		0,6	0,6	0,6
(VB): ejemplo comparativo				

3. Propiedades mecánicas

5 Las mezclas fueron extrudidas con un extrusor de una onda tipo Arenz con husos de tres zonas con parte de mezcla (relación de husos 1:3), hasta láminas con un espesor de 1,6 mm. Se midieron la densidad, dureza Shore, tensión de ruptura, resistencia al desgarre, abrasión y elongación de ruptura de los correspondientes cuerpos de muestra. Todas las composiciones exhiben buenas propiedades mecánicas. En la tabla 2 se compilan los resultados.

Tabla 2

Mecánica estándar	1 (VB)	2 (VB)	3	4
Densidad [g/cm ³]	1,287	1,347	1,29	1,323
Dureza Shore A	92	89	90	92
Tensión de ruptura [MPa]	15	14	14	14
Elongación de ruptura [%]	580	520	520	470
Resistencia al desgarre [kN/m]	57	55	57	57
Abrasión [mm ³]	90	131	107	134
(VB): ejemplo comparativo				

Métodos de medición:

Densidad:	DIN EN ISO 1183-1, A
Dureza Shore A:	DIN 53505
Tensión de ruptura:	DIN EN ISO 527
Elongación de ruptura:	DIN EN ISO 527
Resistencia al desgarre:	DIN ISO 34-1, B (b)
Abrasión:	DIN 53516

10

4. Coloración por exposición a UV

15 Las mezclas fueron extrudidas con un extrusor de una onda tipo Arenz con un huso de tres zonas con parte de mezcla (relación de husos 1:3) hasta láminas con un espesor de 1,6 mm. Se midieron los valores delta E (ASTM E313) de los correspondientes cuerpos de muestra, después de diferentes tiempos de exposición de acuerdo con el procedimiento ASTM G155 Cy4. Para las mezclas de TPU de acuerdo con la invención se encuentran valores más pequeños de delta E. En la tabla 3 se compilan los resultados.

Tabla 3

Exposición ASTM G155 Cy 4	Tiempo	1 (VB)	2 (VB)	3	4
Medición de color en reflexion (sin brillo)	0h				

ES 2 751 693 T3

Exposición ASTM G155 Cy 4	Tiempo	1 (VB)	2 (VB)	3	4
Brecha de color delta E		0	0	0	0
Medición de color en reflexion (con brillo)	0h				
Brecha de color delta E		0	0	0	0
Medición de color en reflexion (sin brillo)	100h				
Brecha de color delta E		4,8	1,9	1	0,5
Medición de color en reflexion (con brillo)	100h				
Brecha de color delta E		4,8	1,4	0,6	0,5
Medición de color en reflexion (sin brillo)	200h				
Brecha de color delta E		9,3	4,5	1,5	1,4
Medición de color en reflexion (con brillo)	200h				
Brecha de color delta E		9,3	4,4	1,5	1,4
Medición de color en reflexion (sin brillo)	300h				
Brecha de color delta E		14,9	8	2,4	2,7
Medición de color en reflexion (con brillo)	300h				
Brecha de color delta E		15	7,5	2,4	2,7
(VB): ejemplo comparativo					

Un menor valor para delta E representa una menor coloración causada por la prueba. Cuanto menor es la coloración en la prueba, tanto menor es la coloración que debe esperarse en el uso práctico, por ejemplo bajo el efecto de la luz solar.

- 5 Los resultados afirman que los materiales de acuerdo con la invención exhiben propiedades mejoradas, en particular una buena estabilidad de largo plazo.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene por lo menos los componentes (i) a (v):
 - (i) un poliuretano termoplástico TPU-1, que se basa en un diisocianato alifático,
 - (ii) un poliuretano termoplástico TPU-2, que se basa en un diisocianato aromático,
 - 5 (iii) un cianurato de melamina,
 - (iv) un primer agente (F1) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico y derivados del ácido fosfónico y
 - (v) otro agente (F2) ignífugo que tiene fósforo, elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfónico.
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente (F2) ignífugo que tiene fósforo es un fosfinato.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el fosfinato es elegido de entre el grupo consistente en fosfinato de aluminio o fosfinato de zinc.
4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente (F1) ignífugo que tiene fósforo es un éster de ácido fosfórico.
- 15 5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el agente (F1) ignífugo es elegido de entre el grupo consistente en resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), bisfenol-A bis-(difenilfosfato) (BDP), y difenilcresilfosfato (DPK).
6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el cianurato de melamina exhibe un tamaño de partícula en el intervalo de 0,1 a 100 µm.
- 20 7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que poliuretano termoplástico TPU-1 exhibe una dureza Shore en el intervalo de 85A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1.
8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el poliuretano termoplástico TPU-1 se basa en por lo menos un diisocianato alifático elegido de entre el grupo consistente en hexametilendiisocianato y di(isocianatociclohexil)metano.
- 25 9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el poliuretano termoplástico TPU-2 exhibe una dureza Shore en el intervalo de 70A a 65D, determinada de acuerdo con DIN ISO 7619-1.
10. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el poliuretano termoplástico TPU-2 se basa en difenilmetandiisocianato (MDI).
- 30 11. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la fracción de la suma de los poliuretanos termoplásticos en la composición está en el intervalo de 30 a 75 % en peso, referida a la totalidad de la composición.
12. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la fracción del cianurato de melamina en la composición está en el intervalo de 20 a 40 % en peso, referida a la totalidad de la composición.
- 35 13. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la fracción del agente (F2) ignífugo en la composición está en el intervalo de 3 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición.
14. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la fracción del agente (F1) ignífugo está en el intervalo de 2 a 15 % en peso, referida a la totalidad de la composición.
15. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 para la fabricación de revestimientos de cables.