(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 784 834**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/66	(2006.01)	***C08L 85/02***	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)	***C08K 3/22***	(2006.01)
C08G 18/44	(2006.01)	***C08K 3/32***	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)		
H01B 3/30	(2006.01)		
H01B 7/295	(2006.01)		
H01B 3/10	(2006.01)		
H01B 3/44	(2006.01)		
C08K 5/5333	(2006.01)		
C08L 23/08	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2014** **PCT/EP2014/076335**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015** **WO15090952**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2014** **E 14806263 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 3083741**

(54) Título: **Poliuretano termoplástico ignífugo**

(30) Prioridad:

20.12.2013 EP 13199090

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.10.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HENZE, OLIVER STEFFEN;
MÜHREN, OLIVER;
RUDOLPH, HANS y
ROSENBOHM, DIRK

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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).

ES 2 784 834 T3

DESCRIPCIÓN

Poliuretano termoplástico ignífugo

La presente invención se refiere a composiciones que contienen por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol. Además, la presente invención se refiere al uso de tales composiciones, para la fabricación de revestimientos de cables.

Los cables fabricados 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 densidades de humo y toxicidades del humo y exhiben buenas propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión, así como flexibilidad. debido al comportamiento no satisfactorio frente a la llama, se desarrollan composiciones a base de poliuretanos termoplásticos, que contienen diferentes agentes ignífugos.

Al respecto, con los poliuretanos termoplásticos (TPU) pueden mezclarse tanto agentes ignífugos que tienen halógenos, como también que están libres de halógenos. Los poliuretanos termoplásticos ignífugos libres de halógenos tienen por regla general como ventaja que en la combustión, generan humo poco tóxico y poco corrosivo. 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.

Para dar carácter ignífugo sin uso de halógenos, a los poliuretanos termoplásticos, pueden usarse también hidróxidos metálicos solos o en combinación con agentes ignífugos que tienen fósforo y/o silicatos en capas.

El documento EP 1 167 429 A1 se refiere a poliuretanos termoplásticos ignífugos para el revestimiento de cables. Las composiciones contienen un poliuretano, preferiblemente un poliuretano a base de poliéter, hidróxido de aluminio o de magnesio y ésteres de ácido fosfórico. También el documento US 2013/0059955 A1 divulga composiciones de TPU libres de halógeno con agentes ignífugos a base de fosfato.

El documento DE 103 43 121 A1 divulga poliuretanos termoplásticos ignífugos que contienen un hidróxido metálico, en particular hidróxido de aluminio y/o de magnesio. Los poliuretanos termoplásticos están caracterizados por su peso molecular. Las composiciones pueden contener además fosfatos o fosfonatos. Respecto a los materiales de partida para la síntesis de los poliuretanos termoplásticos, como compuestos reactivos frente a los isocianatos se divulgan, aparte de poliesteroles y polieteroles, también policarbonatodioles, en los que se prefieren los polieterpolioles. No se mencionan ejemplos de los policarbonatodioles.

De acuerdo con el documento DE 103 43 121 A1, en lugar de un poliol pueden usarse también mezclas de diferentes polioles. Además se divulgan elevados contenidos de material de relleno, es decir altas fracciones de hidróxidos metálicos y otros componentes sólidos en el poliuretano termoplástico, que conducen al deterioro de las propiedades mecánicas.

Para contrarrestar las dificultades que ocurren frecuentemente debido a los elevados contenidos de materiales de relleno necesarios para la prueba de llama y alcanzar las propiedades mecánicas, densidades de humo y toxicidades de humo necesarias, frecuentemente se añaden otros aditivos.

De este modo, el documento WO2011/072458 A1 divulga composiciones flexibles, libres de halógeno, que inhiben la llama, que aparte de un poliuretano termoplástico contienen aún aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de un copolímero de bloque de olefina (OBC) y de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 70 % en peso de un agente ignífugo. Al respecto, se trata de sistemas de una o de dos fases.

El documento WO 2011/011921 A1 divulga una composición que contiene 26 % en peso de un poliuretano termoplástico, 14 % en peso de un copolímero de etilenvinilacetato, 40 % en peso de un hidróxido de aluminio y 20 % en peso de un agente ignífugo que tiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano a base de politetrahidrofuranopoliol.

El documento WO 2013/029250 A1 divulga una composición que contiene un poliuretano termoplástico, un copolímero a base de estireno, hidróxido de aluminio y un agente ignífugo que tiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano a base de politetrahidrofuranopoliol.

El documento WO 2011/069301 A1 divulga una composición que contiene un poliuretano termoplástico, un copolímero de etilenvinilacetato, hidróxido de aluminio y un agente ignífugo que tiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano a base de politetrahidrofuranopoliol.

El documento EP 1 953 193 A1 se refiere a composiciones ignífugas y revestimientos para cables derivados de ellas. Al respecto, se divulga el uso de poliuretanos termoplásticos y copolímeros de etilenvinilacetato.

El documento US 2013/0081853 A1 se refiere a composiciones, preferiblemente composiciones que inhiben la llama, libres de halógenos, que comprenden un polímero de 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.

El documento US 4,381,364 divulga composiciones termoplásticas, que contienen mezclas de un poliuretano termoplástico con una resina de halogenuro de polivinilo y un caucho de copolímero de dieno-nitrilo. Así mismo, se divulga el uso como revestimiento para cables.

También el documento US2012/0202061 A1 divulga composiciones de agente ignífugo, que contienen un poliuretano termoplástico, un hidrato metálico y un agente ignífugo a base de fósforo. Las composiciones se distinguen por buenas propiedades ignífugas así como elevada resistencia de aislamiento.

Las composiciones conocidas a partir del estado de la técnica no muestran sin embargo propiedades mecánicas suficientes o exhiben sólo propiedades inadecuadas frente a la llama, como por ejemplo densidades de humo.

En consecuencia, partiendo del estado de la técnica, la presente invención basó el objetivo en preparar poliuretanos termoplásticos ignífugos, que exhiban buenas propiedades mecánicas, muestren buenas propiedades de protección contra la llama, y que simultáneamente exhiban una buena resistencia mecánica y química.

De acuerdo con la invención, este objetivo es logrado mediante una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico que se basa en por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, en las que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol. De modo sorprendente se encontró que las composiciones de acuerdo con la invención, respecto a las composiciones conocidas a partir del estado de la técnica, exhiben propiedades mejoradas, por ejemplo una elevada resistencia frente a la llama y una elevada estabilidad frente al envejecimiento. Además, las composiciones de acuerdo con la invención exhiben buenas propiedades respecto a las densidades del humo, así como buenas propiedades mecánicas. Una medida para las propiedades mecánicas antes del envejecimiento es por ejemplo la tensión de ruptura o la elongación de ruptura de los artículos moldeados fabricados a partir de las composiciones de acuerdo con la invención. La tensión de ruptura es determinada de acuerdo con DIN 53504.

Las composiciones de acuerdo con la invención exhiben además una muy buena resistencia a la abrasión, que es necesaria para muchas aplicaciones.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno. Se ha mostrado de modo sorprendente que las composiciones de acuerdo con la invención exhiben un perfil optimizado de propiedades, por la combinación de los componentes de acuerdo con la invención, en particular para el uso como revestimiento de cables.

Los polímeros usados elegidos de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno pueden variar en intervalos amplios, en tanto se dé una suficiente compatibilidad con el poliuretano termoplástico usado y los componentes de la composición puedan ser bien procesados. Preferiblemente, los polímeros usados exhiben una dureza Shore en el intervalo de 75A a 95A.

Preferiblemente las composiciones de acuerdo con la invención contienen un copolímero de etileno-vinilacetato. 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 polímero es un copolímero de etileno-vinilacetato.

De acuerdo con otra forma de realización, el copolímero de etileno-vinilacetato exhibe una fracción de vinilacetato, referida a la totalidad del copolímero, en el intervalo de 20 a 40 %, preferiblemente en el intervalo de 25 a 35 %, de

modo particular preferiblemente en el intervalo de 28 a 32 %. Al respecto, el copolímero de etileno-vinilacetato exhibe por ejemplo una tasa de flujo en estado fundido en el intervalo de 4 a 8 g/10 min, determinada de acuerdo con ASTM D1238, preferiblemente en el intervalo de 5 a 7 g/10 min, más preferiblemente en el intervalo de 5,5 a 6,5 g/10 min. 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 copolímero de etileno-vinilacetato exhibe una tasa de flujo de producto fundido (190 °C/2,16 kg) en el intervalo de 4 a 8 g/10 min, determinada de acuerdo con ASTM D1238.

De acuerdo con la invención, la fracción de polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno en la composición, está preferiblemente en el intervalo de 5 a 25 % referida a la totalidad de la composición, más preferiblemente en el intervalo de 7 a 20 % referida a la totalidad de la composición, en particular en el intervalo de 9 a 16 % 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 polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno en la composición, está en el intervalo de 5 a 25 % 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 copolímero de etileno-vinilacetato en la composición está en el intervalo de 5 a 25 % referida a la totalidad de la composición.

Aparte del por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, la composición de acuerdo con la invención puede contener otros aditivos.

Poliuretanos termoplásticos

Los poliuretanos termoplásticos son básicamente conocidos. La preparación ocurre de manera usual 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 (d) catalizador y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos corrientes. Los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, (c) agentes de alargamiento de cadena, son tratados individual o conjuntamente también como componentes constituyentes.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un poliuretano termoplástico elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos termoplásticos a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol. De acuerdo con ello, para la preparación de los poliuretanos presentes en las composiciones de acuerdo con la invención, se usa como componente (b) por lo menos un policarbonatodiol.

Se ha mostrado que en particular con poliuretanos termoplásticos elegidos de entre el grupo consistente en poliuretanos termoplásticos a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol, pueden obtenerse composiciones que son particularmente adecuadas para el uso como revestimientos para cables. Son particularmente ventajosos poliuretanos termoplásticos a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol, puesto que dan como resultado composiciones con buena resistencia al envejecimiento oxidativo.

Como isocianatos (a) orgánicos se usan preferiblemente isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, más preferiblemente tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilen--1,5 diisocianato, 2-etilbutilen-1,4-diisocianato, pentametilen-1,5-diisocianato, butilen-1,4-diisocianato, 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'-diciclohexilmetano-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o fenilendiisocianato. De modo particular preferiblemente se usa 4,4'-MDI.

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 se basa en difenilmetanodiisocianato (MDI).

Como compuesto (b) reactivo frente a los isocianatos se usa de acuerdo con la invención un policarbonatodiol.

De acuerdo con la invención se usa por lo menos un policarbonatodiol, preferiblemente un policarbonatodiol alifático. Son policarbonatodioles adecuados por ejemplo policarbonatodioles, que se basan en alcanodioles. Los policarbonatodioles adecuados son policarbonatodioles con grupo funcional OH estrictamente difuncionales, preferiblemente policarbonatodioles alifáticos con grupo funcional OH estrictamente difuncionales. Los

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

Preferiblemente los policarbonatodioles usados exhiben un promedio aritmético de peso molecular Mn 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.

De acuerdo con ello, la presente invención se refiere de acuerdo también a otra composición como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico que se basa en por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol y que es por lo menos un policarbonatodiol elegido de entre el grupo consistente en policarbonatodioles a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodioles.

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 policarbonatodiol exhibe un promedio aritmético de peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 4000, determinado mediante GPC.

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

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 policarbonatodioles a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodioles y en la que el policarbonatodiol exhibe un promedio aritmético de peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 4000, determinado mediante GPC.

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 difuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodioles con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileno, 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 también pueden usarse 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.

Los catalizadores (d) que aceleran en particular 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, diazabiciclo-(2,2,2)-octano, en otra forma preferida de realización estos son compuestos metálicos orgánicos como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, preferiblemente acetilacetonato de hierro (III), compuestos de estaño, preferiblemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquil estaño de ácidos alifáticos carboxílicos, preferiblemente dibutilestaño 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 las 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 el 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 isocianatos. Preferiblemente se usan catalizadores de estaño, en particular dioctoato de estaño.

Aparte de los catalizadores (d) pueden añadirse a los componentes (a) a (c) constituyentes, también sustancias (e) auxiliares. Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad de superficie, sustancias de relleno, otros agentes ignífugos, agentes de formación de núcleo, estabilizantes de oxidación, ayudas lubricantes y desmoldantes, colorantes y pigmentos, dado el caso estabilizantes, por ejemplo contra la hidrólisis, la luz, el calor o los cambios de color, sustancias de relleno orgánicas y/o inorgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes. Los aditivos y sustancias auxiliares adecuados pueden ser tomados por ejemplo del Kunststoffhandbuch, volumen VII, editado por Vieweg y

Höchtlen, editorial Carl Hanser, Munich 1966 (pp. 103-113).

Por ejemplo en los documentos EP 0922552 A1, DE 10103424 A1 o WO 2006/072461 A1 se divulgan procedimientos adecuados de preparación para poliuretanos termoplásticos. La preparación ocurre usualmente en una instalación de banda o en un extrusor de reacción, pero puede ocurrir también a escala de laboratorio, por ejemplo en el procedimiento de vertido manual. En función de las propiedades materiales de los componentes, estos son mezclados mutuamente de inmediato o se mezclan previamente los componentes individuales y/o se someten a reacción previa, por ejemplo hasta prepolímeros, y justo entonces se llevan a la poliadición. En otra forma de realización, primero se prepara un poliuretano termoplástico a partir de los componentes constituyentes, dado el caso con catalizador, en el cual dado el caso pueden estar incorporadas 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 husos. Para el ajuste de la dureza de los TPU pueden variarse las cantidades usadas de los componentes (b) y (c) constituyentes, en relaciones molares relativamente amplias, en lo cual usualmente la dureza aumenta con el contenido creciente de agente (c) de alargamiento de cadena.

Para la preparación de poliuretanos termoplásticos, por ejemplo aquellos con una dureza Shore A inferior a 95, preferiblemente de 95 a 80 Shore A, 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, ventajosamente 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 preparación de TPU más duros, por ejemplo aquellos con una dureza Shore A mayor a 98, preferiblemente de 55 a 75 Shore D, la relación molar de (b):(c) está 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.

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 exhibe una dureza Shore en el intervalo de 80A a 95A, determinada de acuerdo con DIN 53505.

Para la preparación 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 cantidades tales, que la relación equivalente 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 0,96 a 1,0:1.

Por ejemplo, el poliuretano termoplástico puede exhibir un promedio de peso molecular en el intervalo de 50.000 a 150.000 Da.

La composición de acuerdo con la invención contiene el por lo menos un poliuretano termoplástico en una cantidad en el intervalo de 15 % en peso a 65 % en peso, referida a la totalidad de la composición, preferiblemente en el intervalo de 20 % en peso a 55 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 23 % en peso a 45 % en peso y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 26 % en peso a 35 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

En una forma de realización, para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención se procesan el polímero, poliuretano termoplástico y agente ignífugo en una etapa de trabajo. En otras formas preferidas de realización, para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención, primero se prepara un poliuretano termoplástico con un extrusor de reacción, una instalación de banda u otros dispositivos adecuados, preferiblemente como granulado, en el cual entonces en por lo menos otra etapa de trabajo, o también varias etapas de trabajo, se incorporan por lo menos un polímero y otro agente ignífugo.

La mezcla del poliuretano termoplástico con el polímero y el por lo menos un agente ignífugo, en particular con el por lo menos un hidróxido metálico, el por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, ocurre en un dispositivo de mezcla que es preferiblemente un amasador interno o un extrusor, preferiblemente un extrusor de dos husos. El hidróxido metálico es preferiblemente un hidróxido de aluminio. 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 la dirección de flujo del material que es introducido en el extrusor, detrás del punto de introducción.

Preferiblemente se preparan poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención, en los cuales el poliuretano termoplástico exhibe un promedio aritmético de peso molecular en el intervalo de 50.000 a 150.000 Da. En todos los casos el límite superior del promedio aritmético de peso molecular de los poliuretanos termoplásticos es determinado

por la facilidad de procesamiento como también por el espectro deseado de propiedades.

Hidróxido metálico

La composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un hidróxido metálico. En caso de fuego, los hidróxidos metálicos liberan exclusivamente agua y con ello no forman productos de humo tóxicos o corrosivos. Además, estos hidróxidos están en capacidad de reducir la densidad del humo en caso de incendio. Sin embargo, es una desventaja de estas sustancias que, dado el caso, promueven la hidrólisis de poliuretanos termoplásticos y también influyen en el envejecimiento oxidativos de los poliuretanos.

En el marco de la presente invención, son adecuados preferiblemente hidróxidos de magnesio, calcio, zinc y/o aluminio o mezclas de estos. De modo particular preferiblemente, el hidróxido metálico es elegido de entre el grupo consistente en hidróxidos de aluminio, oxidohidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

Así, la presente invención se refiere de acuerdo con otra forma de realización también a una composición como se describió anteriormente, en la que el hidróxido metálico es elegido de entre el grupo consistente en hidróxidos de aluminio, oxidohidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o varios de estos hidróxidos.

Una mezcla preferida es hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio. De modo particular preferiblemente hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio. De modo muy particular se prefiere hidróxido de aluminio.

Así, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también a una composición como se describió anteriormente, en la que el hidróxido metálico es hidróxido de aluminio.

La fracción del por lo menos un hidróxido metálico en las composiciones de acuerdo con la invención está preferiblemente en el intervalo de 45 % en peso a 65 % en peso. Para mayores contenidos de materiales de relleno, se deterioran las propiedades mecánicas de los correspondientes materiales de polímero de una manera no aceptable. Así, declinan en una extensión no aceptable en particular la tensión de ruptura y elongación de desgarre, importantes para el aislamiento del cable. Preferiblemente la fracción del hidróxido metálico en la composición de acuerdo con la invención, está en el intervalo de 48 % en peso a 60 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 50 % en peso a 55 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere a una composición como se describió anteriormente, en la que la fracción de hidróxido metálico en la composición está en el intervalo de 45 a 65 % referida a la totalidad de la composición.

Los hidróxidos metálicos usados de acuerdo con la invención tienen comúnmente una superficie específica de 2 m^2/g a 150 m^2/g, Sin embargo preferiblemente la superficie específica está entre 2 m^2/g y 9 m^2/g, más preferiblemente entre 3 m^2/g y 8 m^2/g, de modo particular preferiblemente entre 3 m^2/g y 5 m^2/g. La superficie específica es determinada con nitrógeno, con el procedimiento BET de acuerdo con DIN ISO 9277:2003-05.

Hidróxidos metálicos recubiertos

De acuerdo con la invención, la superficie de los hidróxidos metálicos puede ser rodeada al menos parcialmente con una envoltura, también denominada como envoltura al menos parcial. La envoltura es equiparada con el concepto frecuentemente usado de recubrimiento o tratamiento de superficie. La envoltura se adhiere al hidróxido metálico de manera puramente física, mediante ajuste geométrico o fuerzas de van der Waals, o está unida químicamente con el hidróxido metálico. Esto ocurre predominantemente mediante interacción covalente.

El tratamiento de superficie o también modificación de superficie, que conduce a una envoltura alrededor de la parte atrapada, en el presente caso el hidróxido metálico, en particular el hidróxido de aluminio, es descrito detalladamente en la literatura. Se describe un trabajo base en los materiales adecuados como también la técnica de recubrimiento, "Particulate-Filled Polymer Composites (2ª edición), editado por: Rothon, Roger N., 2003, Smithers Rapra Technology. Es particularmente relevante el capítulo 4. Los materiales correspondientes son obtenibles comercialmente, por ejemplo de la compañía Nabaltec, Schwandorf o Martinswerke en Bergheim, ambas en Alemania.

Los materiales preferidos de recubrimiento son polímeros saturados o insaturados con función ácido, preferiblemente con por lo menos un ácido acrílico o un anhídrido de ácido, preferiblemente anhídrido maleico, puesto que estos se depositan particularmente bien sobre la superficie del hidróxido metálico.

El polímero es un polímero o mezcla de polímeros, preferiblemente es un polímero. Los polímeros preferidos son polímeros de mono- y diolefinas, mezclas de ellas, copolímeros de mono- y diolefinas entre ellas o con otros monómeros de vinilo, poliestireno, poli(p-metilestireno), poli-(alpha-metilestireno), copolímeros de estireno o alpha-

metilestireno con dienos o derivados de ácido acrílico, copolímeros injertos de estireno o alpha-metilestireno, polímeros que tienen halógenos, polímeros que se derivan de ácidos con insaturación alpha, beta y sus derivados, y copolímeros de estos monómeros mutuamente o con otros monómeros insaturados.

Son materiales de recubrimiento así mismo preferidos los ácidos orgánicos monoméricos y sus sales, preferiblemente ácidos grasos saturados, son menos comunes los ácidos insaturados. Los ácidos grasos preferidos comprenden de 10 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 22, en particular 16 a 20 átomo de carbono, son alifáticos y preferiblemente no tienen enlaces dobles. De modo muy particular se prefiere el ácido esteárico. son derivados preferidos de los ácidos sus sales, preferiblemente de calcio, aluminio, magnesio o zinc. De modo particular se prefiere calcio, en particular como estearato de calcio.

Otras sustancias preferidas que forman una envoltura alrededor del hidróxido metálico, preferiblemente el hidróxido de aluminio, son los compuestos de organosilano con la siguiente estructura:

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

con n = 1, 2 o 3.

X un grupo hidrolizable, que reacciona con la superficie del hidróxido metálico, denominado también como grupo de acoplamiento. Preferiblemente el radical R es un radical hidrocarbilo y es elegido de modo que el compuesto de organosilano es bien miscible con el poliuretano termoplástico. El radical R está unido con el silicio mediante un compuesto de carbono-silicio estable a la hidrólisis y puede ser reactivo o inerte. Un ejemplo de un radical reactivo, que preferiblemente es un radical hidrocarbilo insaturado, es un radical alilo. Preferiblemente el radical R es inerte, más preferiblemente un radical hidrocarbilo saturado con 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono y de modo particular preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente se trata de un radical hidrocarbilo alifáticos, que tiene cadena ramificada o lineal.

Más preferiblemente, el compuesto de organosilano tiene sólo un radical R y tiene la fórmula general:

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

Preferiblemente el grupo X de acoplamiento es un halógeno, preferiblemente cloro y en consecuencia el reactivo de acoplamiento es un tri-, di- o monoclorosilano. Así mismo, preferiblemente el grupo X de acoplamiento es un grupo alcoxi, preferiblemente un grupo metoxi o un grupo etoxi. Muy preferiblemente, el radical es un radical hexadecilo, preferiblemente con el grupo de acoplamiento metoxi- o etoxi. Con ello, el organosilano es el hexadecilsilano.

Los silanos son aplicados sobre éste con 0,1 % en peso a 5 % en peso, más preferiblemente 0,5 % en peso a 1,5 % en peso y de modo particular preferiblemente con aproximadamente 1 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad del hidróxido metálico. Los ácidos carboxílicos y sus derivados son aplicados sobre éste con 0,1 % en peso a 5 % en peso, más preferiblemente con 1,5 % en peso a 5 % en peso y de modo particular preferiblemente con 3 % en peso a 5 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad del hidróxido metálico.

De los hidróxidos metálicos rodeados parcialmente con una envoltura, preferiblemente más de 50 %, más preferiblemente más de 70 %, más preferiblemente más de 90 % tiene una expansión máxima inferior a 10 µm, preferiblemente inferior a 5 µm, de modo particular preferiblemente inferior a 3 µm. Simultáneamente, por lo menos 50 % de las partículas, preferiblemente por lo menos 70 %, más preferiblemente por lo menos 90 % tiene al menos una expansión máxima de más de 0,1 µm, más preferiblemente de más de 0,5 µm y de modo particular preferiblemente más de 1 µm.

Preferiblemente para la preparación de los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención se usan hidróxidos metálicos que ya están recubiertos. Sólo así pueden evitarse reacciones secundarias indeseadas de los materiales de recubrimiento con los componentes del poliuretano termoplástico y tiene un efecto particularmente bueno la ventaja de la prevención de la degradación oxidativa del poliuretano termoplásticos. Más preferiblemente el recubrimiento del hidróxido metálico puede ocurrir también en la zona de llenado del extrusor, antes de añadir el poliuretano en una parte del extrusor ubicada corriente abajo.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello también a una composición como se describió anteriormente, en la que el hidróxido metálico está rodeado al menos parcialmente por una envoltura.

Agente ignífugo que tiene fósforo

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo. de acuerdo con la invención pueden usarse en principio todos los agentes ignífugos que tienen fósforo conocidos para

poliuretanos termoplásticos.

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

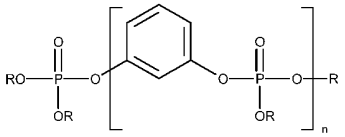
De acuerdo con ello, la presente invención se refiere según otra forma de realización, también a una composición como se describió anteriormente, en la que el agente ignífugo que tiene fósforo es elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.

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

Preferiblemente los derivados del ácido fosfórico, ácido fosfónico o ácido fosfínico son sales con catión orgánico o inorgánico o son ésteres orgánicos. Los ésteres orgánicos son derivados de los ácidos que tienen fósforo, en los cuales está esterificado al menos un átomo de oxígeno unido directamente al fósforo con un radical orgánico. En una forma preferida de realización el radical orgánico es un alquiléster, en otra forma preferida de realización es un aríléster. De modo particular preferiblemente todos los grupos hidroxilo del correspondiente ácido que tiene fósforo, están esterificados.

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

Preferiblemente de acuerdo con la invención, como agente ignífugo 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.

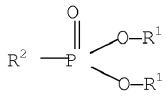
Si R en la fórmula general (I) representa un radical alquilo, entran en consideración en particular aquellos radicales alquilo con 1 a 8 átomos de C. Como ejemplo de los grupos cicloalquilo se menciona el radical ciclohexilo. Preferiblemente se usan aquellos ésteres de ácido fosfórico de la fórmula general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

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

Así, 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 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 ignífugo que tiene fósforo es resorcinol bis-difenilfosfato (RDP).

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

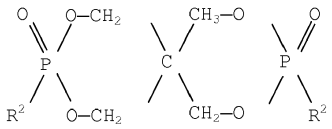


en la que

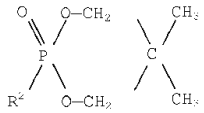
R^1 representa grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo dado el caso sustituidos, en la que los dos radicales R^1 pueden estar unidos mutuamente también formando un ciclo y

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

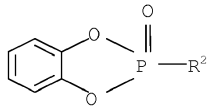
Al respecto, son adecuados de modo particular los fosfonatos cíclicos como por ejemplo



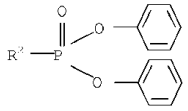
con R^2 = CH_3 y C_6H_5, que se derivan del pentaeritritol, o



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



con R^2 = CH_3 y C_6H_5, que se derivan de catecol, pero también



con R^2 = un radical fenilo no sustituido o también sustituido.

Los ésteres de ácido fosfínico tienen la fórmula general $R^1R^2(P{=}O)OR^3$, en la que 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 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 R^3 es también 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 radical metilo.

También se prefieren los 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. Las sales preferidas de los ácidos fosfínicos son sales de aluminio, de calcio o de zinc. Una forma preferida de realización es el dietilaluminiofosfinato.

Los agentes ignífugos que tienen fósforo, sus sales y/o sus derivados son usados en las composiciones de acuerdo con la invención, como sustancia individual o en mezclas.

En el marco de la presente invención se usa el por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo en una cantidad adecuada. Preferiblemente el por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo está presente en una cantidad en el intervalo de 2 % en peso a 15 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 3 % en peso a 10 % en peso y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 4 % en peso a 5 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

Por ello, de acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere a una composición como se describió anteriormente, en la que la fracción de agente ignífugo que tiene fósforo está en el intervalo de 2 a 15 % referida a la totalidad de la composición.

De acuerdo con una forma preferida de realización la composición de acuerdo con la invención contiene resorcinol bis-difenilfosfato (RDP) como agente ignífugo que tiene fósforo. De acuerdo con otra forma preferida de realización la composición de acuerdo con la invención contiene como agente ignífugo que tiene fósforo resorcinol bis-difenilfosfato (RDP) e hidróxido de aluminio.

Mediante la combinación de los diferentes agentes ignífugos así como del polímero usado elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, se optimizan las propiedades mecánicas y propiedades ignífugas, sobre el respectivo requerimiento.

De acuerdo con la presente invención, los agentes ignífugos que tienen fósforo, en particular los ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfónico y/o ésteres de ácido fosfínico y/o sus sales en mezcla junto con por lo menos un hidróxido metálico, son usados como agente ignífugo. Al respecto, la relación en peso de la suma del peso de los ésteres de fosfato, ésteres de fosfonato y ésteres de fosfinato usados al peso del hidróxido metálico usado en la composición de acuerdo con la invención, está preferiblemente en el intervalo de 1:8 a 1:12.

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 revestimientos, elementos de atenuación, fuelles, láminas o fibras, artículos moldeados, pisos para edificios y transporte, telas "no tejidas", preferiblemente sellos, rodillos, suelas para zapatos, mangueras, cables, conectores de cables, revestimientos para cables, almohadas, laminados, perfiles, cinturones, monturas, espumas, conexiones de enchufe, cables de arrastre, módulos solares, revestimientos en automóviles. Se prefiere el uso para la fabricación de revestimientos para cables. La fabricación ocurre preferiblemente a partir de granulados, mediante moldeo por inyección, calandrado, sinterización de polvos, 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 un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos termoplásticos a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol y poliuretanos termoplásticos a base de por lo menos un diisocianato y politetrahidrofuranpoliol como se describió anteriormente, para la fabricación de revestimientos para 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 los ilustrados a continuación, del objetivo/procedimientos/aplicaciones de acuerdo con la invención, son aplicables no sólo en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin perder el marco de la invención. De este modo por ejemplo está incluida 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, etc., aunque esta combinación no esté mencionada expresamente.

A continuación se listan las formas de realización ejemplares 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 son el resultado de las referencias, y con ello combinaciones, indicadas a continuación.

1. Composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol.

2. Composición de acuerdo con la forma de realización, en la que el polímero es un copolímero de etileno-vinilacetato.

3. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 2, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol y el por lo menos un policarbonatodiol es elegido de entre el grupo consistente en policarbonatodioles a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodioles.

4. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 3, en la que el policarbonatodiol exhibe un promedio aritmético de peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 4000, determinado mediante GPC.

5. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 4, en la que el poliuretano termoplástico se basa en difenilmetanodiisocianato (MDI).

6. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 5, en la que el poliuretano termoplástico exhibe una dureza Shore en el intervalo de 80A a 95A, determinada de acuerdo con DIN 53505.

7. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 6, en la que el copolímero de etileno-vinilacetato exhibe una tasa de flujo en producto fundido (190 °C/2,16 kg) en el intervalo de 4 a 8 g/10 min, determinada de acuerdo con ASTM D1238.

8. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 7, en la que el hidróxido metálico es elegido de entre el grupo consistente en hidróxidos de aluminio, oxidohidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

9. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 8, en la que el hidróxido metálico es hidróxido de aluminio.

10. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 9, en la que el hidróxido metálico está rodeado al menos parcialmente por una envoltura.

11. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 10, en la que el agente ignífugo que tiene fósforo es elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.

12. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 11, en la que el agente ignífugo que tiene fósforo es elegido de entre el grupo consistente en resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), bisfenol-A bis-(difenilfosfato) (BDP), y difenilcresilfosfato (DPK).

13. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 12, en la que la fracción de poliuretano termoplásticos en la composición está en el intervalo de 15 a 65 % referida a la totalidad de la composición.

14. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 13, en la que la fracción del polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno en la composición está en el intervalo de 5 a 25 % referida a la totalidad de la composición.

15. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 14, en la que la fracción del copolímero de etileno-vinilacetato en la composición está en el intervalo de 5 a 25 % referida a la totalidad de la composición.

16. Composición de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 15, en la que la fracción del hidróxido metálico en la composición está en el intervalo de 45 a 65 % referida a la totalidad de la composición.

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

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

19. Composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos un copolímero de etileno-vinilacetato, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo, en la que el poliuretano termoplástico es elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos termoplásticos a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, pero de ninguna manera son limitantes respecto al objetivo de la presente invención.

Ejemplos

Los ejemplos muestran la resistencia mejorada al fuego de las composiciones de acuerdo con la invención, las buenas propiedades mecánicas y la baja densidad del humo.

1. Materiales de carga

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

Elastollan A: TPU de la dureza Shore 87A, material de ensayo a base de un policarbonatodiol de la compañía Ube

(Eternacoll PH-200D), 1,4-butanodiol, MDI.

Apyral 40 HS1: hidróxido de aluminio con un recubrimiento hidrófobo de superficie a base de aproximadamente 1% de hexadecilsilano, Nabaltec AG, Alustrasse 50 - 52, D-92421 Schwandorf, contenido de $Al(OH)_3$ [%] ≈ 99.5, tamaño de partícula (difracción láser) [µm] D50: 1,4, superficie específica/área de superficie específica (BET) [m^2/g]: 3,5.

Cloisite 5: silicato en capas nanodispersable modificado de modo orgánico, a base de bentonita natural, Rockwood Clay Additives GmbH, Stadtwaldstraße 44, D-85368 Moosburg, polvo, promedio de tamaño de grano D50, es decir por lo menos 50 % de las partículas son inferiores a 40µm.

ETERNACOLL® PH 200D: Copolicarbonatodiol a base de los dioles 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol con un peso molecular Mn de aproximadamente 2000.

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

Crodamide ER BEAD: Erucamida, # CAS: 112-84-5, Croda Europe Limited, Cowick Hall, Snaith, Goole, East Riding of Yorkshire, DN14 9AA, GB

Exolit OP 1230: sal de aluminio del ácido dietilfosfínico, # CAS: 225789-38-8, Clariant Produkte (Alemania) GmbH, Chemiepark Knapsack, 50351 Hürth

Nofia HM 1100: polifosfonato, # CAS: 68664-06-2, FRX Polymers, 200 Turnpike Road Chelmsford, MA 01824

Aflammit PCO 900: registrado (24%P), agente retardante de llama de alto desempeño con punto de fusión de aproximadamente 245°C y buena estabilidad térmica hasta 270-280 °C, Thor Specialities (UK) LTD, Wincham Avenue, Wincham, Cheshire CW8 6GB, UK

Elvax 260A: copolímero de etileno, DuPont, 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898.

2. Fabricación de Elastollan A en el procedimiento de inyección manual

En la cápsula de hojalata se pesa la cantidad establecida en la receta base, de poliol y de agentes de alargamiento de cadena y se la cubre brevemente con nitrógeno. Se sella la lata con una tapa y se calienta a aproximadamente 90 °C en la cámara de calentamiento.

En otra cámara de calentamiento se calienta previamente a 80 °C, para atemperar la corteza. Se coloca la cápsula de teflón sobre el plato caliente y se ajusta este a 125 °C.

Se determina la cantidad calculada de isocianato líquido mediante medición del volumen de líquido. Para ello se pesa el isocianato líquido (se mide el volumen de MDI con una temperatura de aproximadamente 48 °C) en un vaso de PE y en un lapso de 10s se vacía a un vaso de PE. A continuación se tara el vaso así vaciado y se llena con la cantidad calculada de isocianato. En el caso de MDI éste es almacenado a aproximadamente 48 °C en la cámara caliente.

Las adiciones como protector contra la hidrólisis, antioxidante, etc. que a temperatura ambiente están presentes como sólidos, son pesadas directamente.

El poliol calentado previamente es colocado sobre una plataforma de elevación bajo el agitador con agitación. A continuación se eleva el recipiente de reacción con la plataforma de elevación, hasta que la hoja del agitador esté completamente sumergida en el poliol.

Antes de conectar el motor del agitador, tenga absoluto cuidado de que el regulador de revoluciones se encuentre en la posición cero. A continuación ajuste de manera ascendente lentamente el número de revoluciones, de modo que se garantice una buena mezcla sin incorporación de aire.

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

Con un secador con aire caliente, se ajusta cuidadosamente la temperatura de la mezcla de reacción a 80 °C.

En caso de requerirse, antes de la adición de isocianato, se dosifica a la mezcla de reacción el catalizador con la jeringa de microlitros. A 80 °C ocurre ahora la adición de isocianato, en lo cual la cantidad en volumen medida previamente es introducida en un período de 10s en la mezcla de reacción. El control de peso ocurre mediante retropesaje. Se documentan las desviaciones frente a la cantidad de la receta, mayores/menores a 0,2 g. Con la adición del isocianato activa el cronómetro. Al alcanzar 110 °C se vierte la mezcla de reacción en la cápsula de teflón, que fue calentada previamente a 125 °C.

10 min después de la activación de cronómetro, se retiran del plato caliente la corteza y a continuación se la guarda por 15h en la cámara de calentamiento a 80 °C. En el molino de corte se desmenuza la corteza enfriada. Ahora, se seca el granulado por 3 h a 110 °C y se guarda seco.

Básicamente, este procedimiento puede ser transferido al extrusor de reacción o al procedimiento de banda.

En la tabla 1 se indican las recetas para Elastollan A y B:

Tabla 1

Policarbonatodiol	1000 g
Lupranat MET	460 g
Butanodiol-1,4	115 g
Elastostab H01	33 g
Irganox 1125	33 g

Para la preparación de Elastollan A, como policarbonatodiol se usa un policarbonatodiol de la compañía Ube (Eternacoll PH-200D).

3. Fabricación de las mezclas

En la siguiente tabla 2 se listan composiciones en las cuales se indican los materiales de carga individuales, en partes en peso (GT). Las mezclas fueron fabricadas en cada caso con un extrusor de doble huso tipo ZE 40 A de la compañía Berstorff con una longitud de entrenamiento del procedimiento de 35 D dividida en 10 carcasas.

Tabla 2

Mezcla	I*	II	III*	IV	VI	VII	VIII*	IX*	X	XI	XII
De acuerdo con la invención	No	Sí	No	Sí	Sí	Sí	No	No	Sí	Sí	Sí
Elastollan 1185A10							40	30			
Elastollan A	50,85	40	40	35	30	30			30	30	30
Apyral HS1	34	40	40	45	50	55	40	50	55	55	55
Elvax 260A		9,85	14,85	9,85	9,85	9,85	9,85	14,85	9,85	9,85	9,85
Chrodamide ER BEAD	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Cloisite 5	5	5	5	5	5		5				
Fyrolflex RDP	10	5		5	5	5	5	5			
Exolit OP 1230									5		
Aflammit PCO 900										5	
Nofia HM 1100											5
Ejemplo de comparación											

4. Propiedades mecánicas

Las mezclas fueron extrudidas con un extrusor de un huso del tipo Arenz con un huso de tres zonas con parte de mezcla (relación de husos 1:3) hasta láminas, con un grosor de 1,6 mm. Se midieron la densidad, dureza Shore, tensión de ruptura y elongación de ruptura y los correspondientes cuerpos de muestra.

Todas las mezclas fabricadas exhiben tensiones de ruptura de por lo menos 9 MPa, en las cuales evidentemente un elevado contenido de materiales de relleno tenía como consecuencia bajas tensiones de ruptura. en la tabla 3 se compilan los resultados.

Tabla 3

Mezcla			I*	II	III*	IV	VI	VII	VIII*	IX*	X	XI	XII
Densidad	[g/cm^3]	DIN EN ISO 1183-1, A	1,47	1,47	1,44	1,49	1,51	1,57	1,40	1,47	1,53	1,58	1,58
Dureza Shore	[A]	DIN 53505	86	89	91	88	89	91	89	88	91	95	95
Tensión de ruptura	[MPa]	DIN EN ISO 527	28	19	15	13	11	11	17	11	9	9	14
Elongación de ruptura	[%]	DIN EN ISO 527	460	440	430	420	470	460	630	560	350	150	330

* Ejemplo de comparación

5. Resistencia al envejecimiento oxidativo

En el contexto de esta invención, se habla de envejecimiento oxidativo, cuando en los poliuretanos termoplásticos a lo largo del tiempo cambian negativamente los parámetros mecánicos, como tensión de ruptura, elongación de ruptura, resistencia al desgarre, flexibilidad, resistencia al impacto, blandura, etc.

Para evaluar la resistencia al envejecimiento oxidativo, se almacena en un horno de convección un cuerpo de muestra a 113 °C por 7 días y a continuación se determinan los parámetros mecánicos. En la tabla 4 se compilan los resultados.

Las mezclas a base de PTHF 1000 exhiben una caída mayor de la tensión de ruptura, comparada con las mezclas a base de TPU a base de policarbonato.

Tabla 4

Mezcla		VI	VII	VIII*	IX*	X	XI
Tensión de ruptura/diferencia frente a 0h	[MPa]	11/0	10/-9	14/-18	8/-27	8/-11	9/0
Elongación de ruptura/diferencia frente a 0h	[%]	500/+6	520/+13	640/+2	560/0	390/+11	140/-7
*Ejemplo de comparación							

6. No inflamabilidad

Para evaluar la no inflamabilidad, se prueba un cuerpo de muestra con un espesor de 1,6 mm de acuerdo con UL 94V (UL Standard for Safety for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances). Todas las mezclas fueron clasificadas en el espesor de 1,6 mm como V0. Las diferencias fueron perceptibles para los respectivos tiempos de incandescencia residual.

Para las mezclas I, IV, VI, VII, IX, X, XI y XII se determinaron muy bajos tiempos de incandescencia residual, éstas mezclas son preferidas. En la tabla 5 se compilan los resultados.

Tabla 5

Mezcla			I*	II	III*	IV	VI	VII	VIII*	IX*	X	XI	XII
Tiempo de incandescencia tratamiento 1 con llama/tratamiento 2 con llama (promedio de 3 tratamientos con llama)	[s]	UL 94V	0/6	5/30	0/70	0/6	0/0	0/3	25/22	0/2	0/0	0/0	0/0
*Ejemplo de comparación													

Para evaluar la no inflamabilidad, en una línea convencional de extrusión (extrusor de perforación lisa, diámetro del extrusor 45 mm) se fabricaron cables para el aislamiento de cables y revestimiento para cables. Se trabajó con un huso convencional de tres zonas con una relación de compresión de 2,5:1.

Primero se aislaron los núcleos (16 alambres individuales retorcidos) con las respectivas mezclas, en el procedimiento de manguera, con 0,3 mm de las respectivas mezclas. El diámetro de los núcleos aislados fue de 1,8 mm. se trenzaron tres de estos núcleos y en el procedimiento de presión se realizó extrusión de un revestimiento (espesor del revestimiento 1mm, en la pechina 2 mm). El diámetro exterior de la totalidad del cable fue de 6,3 mm.

A los cables se ejecutó entonces una prueba VW 1 (prueba de llama norma UL 1581, §1080 - VW-1 (espécimen vertical)). La prueba fue ejecutada en cada caso sobre 3 cables.

Para las mezclas I, II, IV, VI, VII, IX, X, XI y XII se pasó la prueba por lo menos una vez, para las mezclas I, VI, VII, IX, X, XI y XII se pasó la prueba tres veces. en la tabla 6 se compilan los resultados.

Tabla 6

Mezcla	I*	II	III*	IV	VI	VII	VIII*	IX*	X	XI	XII
VW1 prueba ejecutada/aprobada (norma UL 1581, §1080)	3/3	1/3	0/3	1/3	3/3	3/3	0/3	3/3	3/3	3/3	3/3
*Ejemplo de comparación											

Para evaluar la no inflamabilidad, se ensayó un cuerpo de muestra con espesor de 5mm de modo horizontal con una intensidad de radiación de 35kW/m^2 en el calorímetro de cono de acuerdo con ISO 5660 parte 1 y parte 2 (2002-12). Los cuerpos de prueba para las mediciones de cono con dimensiones de 200x150x5mm fueron moldeados por inyección en un Arburg 520S con un diámetro de huso de 30 mm (zona - zona 3 180 °C, zona 4-zona 6 185 °C). las placas fueron serradas entonces al tamaño necesario para la medición de cono.

Las mezclas IV, VI, VII, XI y XII exhiben bajos valores MAHRE y altos residuos de combustión. Debido a la mejor no inflamabilidad, éstas mezclas son preferidas.

De acuerdo con Petrella (Petrella R.V., The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data, Journal of Fire Science, 12 (1994), p. 14), el cociente de la liberación máxima de calor y el tiempo de ignición, es una medida de cómo el material correspondiente contribuye a un fuego que crece rápidamente. Además, la liberación total de calor es una medida de cómo el material correspondiente aporta a un fuego que se sostiene por largo tiempo.

Los resultados de las mediciones de calorímetro de cono de las mezclas fueron representados gráficamente en una gráfica de Petrella, que se representa en la Fig. 1. Al respecto, en el eje x se grafica la tendencia del material a contribuir a un fuego que crece rápidamente (PHRR/t_{ig}^{-1}/kWm^{-2}s^{-1}). Sobre el eje y se gráfica la tendencia del material a contribuir a un fuego que se sostiene por largo tiempo (THE/MJm^{-2}). Al respecto, los materiales con mejores retardos de llama exhiben valores tan pequeños como es posible de x e y. En la tabla 2 así como en la gráfica de Petrella se compilan los resultados.

Los materiales VI, VII, XI y XII tienen un elevado retardo de llama y por ello son preferidos. En la tabla 7 se compilan los resultados.

Tabla 7

Mezcla			I*	II	III*	VI	VII	XI	XII
Tiempo de ignición (*Time to Ignition*)	[s]	ISO 5660 parte 1, 5mm	78	84	77	114	120	113	122
Tasa de liberación máxima de calor (PHRR, pico de la tasa de liberación de calor)	[kW/m^2]	ISO 5660 parte 1, 5mm	161	179	170	152	145	111	139
Liberación total de calor (THE,	[MJ/m^2]	ISO 5660	112	123	114	109	98	96	100

Mezcla			I*	II	III*	VI	VII	XI	XII
Total Heat Release)		parte 1, 5mm							
MARHE	[kW/m^2]	ISO 5660 parte 1, 5mm	131	115	117	93	83	73	82
Residuo de calcinación (*Residue*)	[%]	ISO 5660 parte 1, 5mm	31	35	30	39	40	40	40
*Ejemplo de comparación									

7. Densidad del humo

Para evaluar las densidades de humo, se ejecutaron mediciones de acuerdo con el ASTM E 662 en cuerpos de muestra con espesor de 1,6 mm. Se determinó una densidad de humo particularmente pequeña para la mezcla III, además, para las mezclas IV, VI, VII, IX, X, XI, XII se determinaron bajas densidades de humo. Estas mezclas son preferidas. en la tabla 8 se compilan los resultados.

Tabla 8

Mezcla		I*	II	III*	IV	VI	VII	VIII*	IX*	X	XI	XII
Máximo corregido de la densidad específica de humo	ASTME 662	240	175	98	159	151	173	216	133	132	157	139
*Ejemplo de comparación												

Para evaluar las densidades de humo, se recolectaron los resultados de las mediciones de cono. Se determinaron bajas densidades de humo para las mezclas III, VI, VII, XI, XII. Se prefieren estas mezclas. En la tabla 9 se compilan los resultados.

Tabla 9

Mezcla			I*	II	III*	VI	VII	XI	XII
Generación total de gas sobre superficie definida (*Total smoke production on surface area basis*)	[m^2/m^2]	ISO 5660 parte 1, 5mm	2965	1780	1138	1149	527	321	531
*Ejemplo de comparación									

Como muestran los ejemplos, para las composiciones IV, VI, VII, IX de acuerdo con la invención (ejemplo de comparación), X, XI y XII se determinaron tanto bajas densidades de humo, como también elevadas no inflamabilidades.

Breve descripción de la figura

La Fig. 1 muestra los resultados de las mediciones de calorímetro de cono de las mezclas, en una gráfica de Petrella. Al respecto, en el eje x se grafica la tendencia del material a contribuir a un fuego que crece rápidamente, (PHRR/$_{tig}$$^{-1}$/kWm^{-2}s^{-1}). En el eje y se grafica la tendencia del material a contribuir a un fuego que se sostiene por largo tiempo (THE/MJm^{-2}). De acuerdo con (Petrella R.V., The assessment of full scale fire hazards from cone calorimeter data, Journal of Fire Science, 12 (1994), p. 14) el cociente de la liberación máxima de calor y el tiempo de ignición es una medida de cómo contribuye el material correspondiente a un fuego que crece rápidamente. Además, la liberación total de calor es una medida de cómo contribuye el material correspondiente a un fuego que

se sostiene por largo tiempo. Los materiales con mejores retardos de llama exhiben valores x e y tan bajos como es posible. Los materiales V, VII, XIII y XIV (simbolizados mediante los dos círculos llenos) exhiben, respecto a los materiales I, II y III de comparación (simbolizados mediante los cuadrados llenos) mejores propiedades.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico, por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno, por lo menos un hidróxido metálico y por lo menos un agente ignífugo que tiene fósforo,

en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero es un copolímero de etileno-vinilacetato.

3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el poliuretano termoplástico es un poliuretano termoplástico a base de por lo menos un diisocianato y por lo menos un policarbonatodiol y el por lo menos un policarbonatodiol es elegido de entre el grupo consistente en policarbonatodioles a base de butanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de pentanodiol y hexanodiol, policarbonatodioles a base de hexanodiol, y mezclas de dos o más de estos policarbonatodioles.

4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el policarbonatodiol exhibe un promedio aritmético de peso molecular Mn en el intervalo de 500 a 4000, determinado mediante GPC.

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poliuretano termoplástico está basado en difenilmetanodiisocianato (MDI).

6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliuretano termoplástico exhibe una dureza Shore en el intervalo de 80A a 95A, determinada de acuerdo con DIN 53505.

7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el copolímero de etileno-vinilacetato exhibe una tasa de flujo de producto fundido (190 °C/2,16 kg) en el intervalo de 4 a 8 g/10 min, determinada de acuerdo con ASTM D1238.

8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el hidróxido metálico es elegido de entre el grupo consistente en hidróxidos de aluminio, oxidohidróxidos de aluminio, hidróxido de magnesio y una mezcla de dos o más de estos hidróxidos.

9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el hidróxido metálico es hidróxido de aluminio.

10. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el hidróxido metálico está rodeado al menos parcialmente por una envoltura.

11. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el agente ignífugo que tiene fósforo es elegido de entre el grupo consistente en derivados del ácido fosfórico, derivados del ácido fosfónico, derivados del ácido fosfínico y una mezcla de dos o más de estos derivados.

12. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el agente ignífugo que tiene fósforo es elegido de entre el grupo consistente en resorcinol bis-difenilfosfato (RDP), bisfenol-A bis-(difenilfosfato) (BDP), y difenilcresilfosfato (DPK).

13. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la fracción del poliuretano termoplástico en la composición está en el intervalo de 15 a 65 % 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 polímero elegido de entre el grupo consistente en copolímeros de etileno-vinilacetato, polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno-propileno y copolímeros a base de estireno en la composición, está en el intervalo de 5 a 25 % en peso referida a la totalidad de la composición.

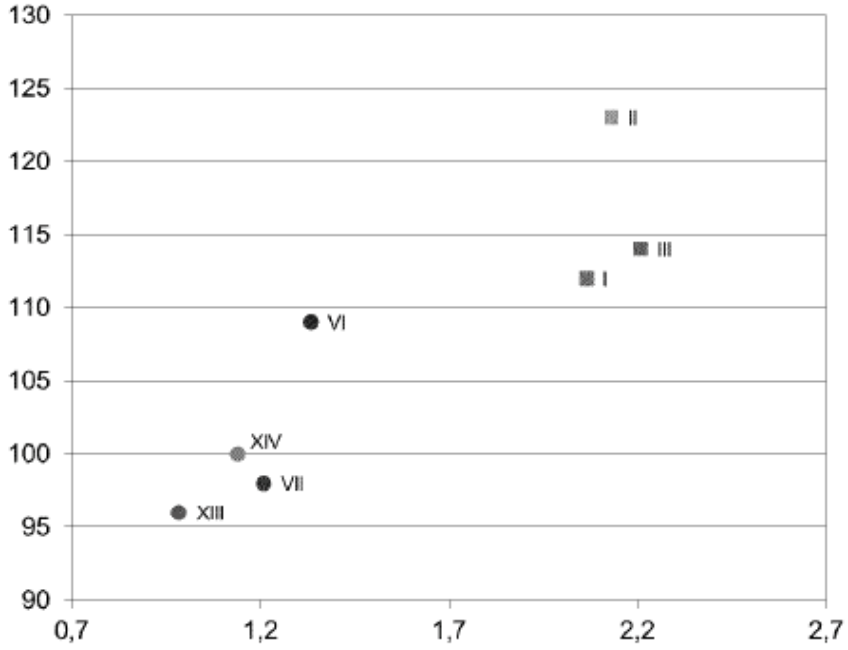
15. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la fracción del copolímero de etileno-vinilacetato en la composición está en el intervalo de 5 a 25 % en peso referida a la totalidad de la composición.

16. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la fracción del hidróxido metálico en la composición está en el intervalo de 45 a 65 % en peso referida a la totalidad de la composición.

17. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, en la que la fracción del agente ignífugo que tiene fósforo está en el intervalo de 2 a 15 % en peso referida a la totalidad de la composición.

18. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 para la fabricación de revestimientos para cables.

Fig. 1


130
125
120
115
110
105
100
95
90
0,7
1,2
1,7
2,2
2,7
II
III
I
VI
XIV
VII
XIII