(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 788 691**

(51) Int. Cl.:

C08K 3/00 (2008.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2015** **PCT/US2015/063139**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016** **WO16094120**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2015** **E 15828555 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 3230355**

(54) Título: **Composición para retardar la combustión libre de halógenos**

(30) Prioridad:

12.12.2014 US 201462091028 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MAKADIA, CHETAN M.

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 788 691 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

Composición para retardar la combustión libre de halógenos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones para retardar la combustión, y más particularmente a composiciones para retardar la combustión que comprenden una resina de poliuretano termoplástico, un polímero de policarbonato y un aditivo para retardar la combustión, donde el aditivo para retardar la combustión no contiene halógenos. Las composiciones de la presente invención son útiles para aplicaciones en las que es conveniente un alto rendimiento de la combustión, alto módulo, alta resistencia al impacto, así como también altas temperaturas de deflexión térmica. Las composiciones son particularmente útiles en aplicaciones de moldeo donde las propiedades para retardar la combustión son importantes. La presente invención también se refiere a procedimientos para producir las composiciones para retardar la combustión descritas y a procedimientos para producir artículos conformados con la composición.

Antecedentes de la invención

Las mezclas de resinas de poliuretano termoplástico (TPU) y polímeros de policarbonato (PC) frecuentemente son convenientes debido a las propiedades físicas que la combinación puede proporcionar. La combinación adecuada de TPU y PC es importante porque las propiedades del producto final dependen del grado de mezcla de los componentes. Sin embargo, el procesamiento de mezclas de TPU y PC frecuentemente es un desafío porque las temperaturas más altas requeridas para procesar los PC pueden provocar la descomposición del TPU. Frecuentemente, se añaden polímeros adicionales para ayudar en el procesamiento y la mezcla de TPU y PC, pero esto añade costos y, en algunos casos, los auxiliares de procesamiento crean una disminución en las propiedades físicas convenientes para la combinación.

Además, las especificaciones de la combustión para muchas aplicaciones son cada vez más estrictas. Aunado a la tendencia en curso de no utilizar aditivos que contienen halógenos, actualmente no hay en el mercado productos de poliuretano termoplástico (TPU) y polímero de policarbonato (PC) para retardar la combustión que no contengan halógenos, que cumplan con los exigentes requisitos de prueba de combustión, tal como el Estándar UL-94 de Underwriters Laboratories Vertical Queme (también denominado en la presente memoria UL-94), mientras que aún tienen propiedades físicas convenientes, tales como alto módulo, alta temperatura de deflexión térmica y alta resistencia al impacto. Frecuentemente, la inclusión de aditivos para retardar la combustión con la mezcla de TPU y PC provoca una disminución de las propiedades físicas convenientes, tales como la resistencia al impacto, la temperatura de deflexión térmica y el módulo.

Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones y productos de TPU-PC para retardar la combustión con propiedades mejoradas para retardar la combustión que tengan un alto módulo, alta resistencia al impacto y alta temperatura de deflexión térmica. También existe la necesidad de una mezcla de TPU-PC para retardar la combustión que no contenga halógenos. Además, existe la necesidad de una mezcla de TPU-PC que pueda procesarse a temperaturas más bajas y/o sin la inclusión de un auxiliar de procesamiento.

La presente invención satisface estas necesidades actuales.

El documento WO 2014/179092 A1 divulga una composición de poliuretano termoplástico que comprende: (a) una resina de poliuretano termoplástico; (b) un fosfinato de aluminio inorgánico; (c) un derivado de melamina; (d) un alcohol polihídrico; y (e) una o más cargas que comprenden talco; en la que el fosfinato de aluminio inorgánico constituye menos del 18 por ciento en peso de la composición de poliuretano termoplástico para retardar la combustión; en la que el talco constituye menos del 10 por ciento en peso de la composición de poliuretano termoplástico para retardar la combustión.

El documento WO 2014/124967 A1 divulga un material plástico que comprende poliuretano termoplástico, nanoarcilla, poliol, policarbonato, policaprolactona y uno o más aditivos seleccionados de un estabilizador y/o modulador de elasticidad, en el que la nanoarcilla es una sustancia de silicato que comprende silicio y/o aluminio.

El documento US 2014/0296359 divulga un procedimiento para la producción libre de isocianato de un producto de material sintético I que comprende a) mezclar poliuretano termoplástico (TPU) y un componente no arcilloso que comprende i. mezclar 70-90 % en peso de TPU con 10-30 % en peso del componente no arcilloso, produciendo de esta manera el producto intermedio Ia, seguido de ii. mezclar 90-99 % en peso de TPU con 0,1-1,0 % en peso del producto intermedio Ia, produciendo de esta manera el producto intermedio I, b) mezclar 10-90 % del producto intermedio que se obtuvo de a) con 8-30 % en peso de un componente de poliol, y opcionalmente TPU adicional, produciendo de esta manera el producto intermedio II, c) mezclar 50-70 % en peso del producto intermedio II obtenido de b) con 20-40 % en peso de policarbonato (PC) y/o 16-18 % en peso del componente de policaprolacona (PLC), produciendo de esta manera el producto I, en el que una o más de dichas mezclas en a) a c) se produce en un extrusor de fusión segmentado de husillo simple, doble o múltiple a temperaturas de fusión entre 80 y 300 grados C.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición de poliuretano termoplástico para retardar la combustión que se define en las reivindicaciones adjuntas y comprende: (a) una resina termoplástica, (b) un polímero de policarbonato, y (c) un aditivo para retardar la combustión fosfinato inorgánico. En una realización útil, el aditivo para retardar la combustión de fosfinato inorgánico es un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato de aluminio.

En una realización de la invención, además de las propiedades para retardar la combustión, la composición tiene alta resistencia al impacto, alto módulo y alta temperatura de deflexión térmica. En particular, en una realización de la invención, la composición tiene una o más de las siguientes propiedades: una clasificación de combustión V1 o V0 con un grosor de 125 mil, medido por la prueba de quema vertical UL 94, resistencia al impacto promedio de al menos 5 pies-lb/pulgada medido por ASTM D256 a temperatura ambiente, un módulo de flexión mayor de 100.000 psi medido por ASTM D790 y una temperatura de deflexión térmica de al menos 50 °C medida por ASTM D648 a 264 psi.

En una realización de la invención, el componente de TPU de la invención se prepara haciendo reaccionar al menos un intermedio de poliéster poliol, al menos un diisocianato y al menos un extensor de cadena.

La composición para retardar la combustión de la presente invención puede incluir uno o más aditivos, en el que los aditivos se seleccionan de ceras, antioxidantes, estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores UV, colorantes, pigmentos, cargas de refuerzo o combinaciones de los mismos.

En una realización de la invención, se prepara un artículo polimérico conformado mediante el uso de la composición que comprende un componente de TPU, un componente de PC y un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato inorgánico.

La presente invención proporciona una composición de poliuretano termoplástico para retardar la combustión que se define en las reivindicaciones adjuntas y comprende: (a) una resina de TPU, (b) un polímero de PC, y (c) un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato inorgánico en el que la composición y/o cada uno de los componentes está sustancialmente libre o incluso completamente libre de átomos de halógeno, sales que contienen halógeno, y/u otros compuestos que contienen halógeno.

La presente invención también proporciona una composición de poliuretano termoplástico para retardar la combustión que se define en las reivindicaciones adjuntas y comprende: (a) una resina de TPU, (b) un polímero de PC, y (c) un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato inorgánico en el que la composición es sustancialmente libre o incluso completamente libre de auxiliares del procesamiento de polímero acrílico como compatibilizador para mezclar el TPU y la PC.

La invención proporciona además cualquiera de las composiciones descritas en la presente memoria donde el componente (c) incluye una sal de aluminio inorgánica de ácido fosfínico representada por la fórmula: $[R^1R^2P(O)O]^-{}_3Al^{3+}$, una sal de aluminio inorgánica de ácido difosfinico representada por la fórmula: $[O(O)PR^1\text{-}R^3\text{-}PR^2(O)O]^{2-}{}_3Al^{3+}{}_2$, un polímero de uno o más de los mismos, o cualquier combinación de los mismos, en el que R^1 y R^2 son hidrógeno y R^3 es un grupo alquilo.

La invención proporciona además un procedimiento de producción de cualquiera de las composiciones para retardar la combustión descritas en la presente memoria. El procedimiento incluye la etapa de mezclar los componentes de la composición para retardar la combustión juntos. En algunas realizaciones, el procedimiento incluye la etapa de (1) mezclar: (a) una resina de TPU, (b) un polímero de PC y (c) un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato inorgánico, que da como resultado una composición para retardar la combustión.

La invención proporciona además un procedimiento para mejorar la capacidad de composición y procesamiento de una mezcla y/o composición de TPU-PC descrita en la presente memoria mientras se mantienen las propiedades físicas de la composición de la mezcla de TPU-PC. El procedimiento incluye la etapa de añadir a (a) un TPU y (b) un PC un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato de aluminio, que actúa como un compatibilizador o auxiliar del procesamiento para el TPU y el PC.

La invención incluye además un procedimiento de producción de una composición para retardar la combustión que comprende las etapas de mezclar (a) un TPU, (b) un PC y (c) un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato inorgánico y extruir la mezcla a una temperatura de aproximadamente 171 °C (340 °F) a aproximadamente 216 °C (420 °F).

La invención, que incluye las realizaciones anteriores, se divulga con más detalle a continuación.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de la presente invención son composiciones para retardar la combustión que incluyen: (a) una resina de TPU; (b) un polímero PC, y (c) un fosfinato inorgánico. En algunas realizaciones, el componente (a), la resina de TPU, el componente (b), el polímero PC y el componente (c), el fosfinato inorgánico, están esencialmente libres de halógenos, o incluso completamente libre de halógenos.

Existe una necesidad actual de materiales que combinen excelentes propiedades para retardar la combustión con excelentes propiedades físicas. Frecuentemente, se tiene que elegir entre uno u otro, y lidiar con propiedades menos que excelentes en una de las áreas. Por ejemplo, el uso de aditivos para mejorar las propiedades para retardar la combustión de ciertas composiciones puede proporcionar excelentes propiedades para retardar la combustión, pero, generalmente a expensas de excelentes propiedades físicas, como la resistencia al impacto o la temperatura de deflexión térmica. Por lo tanto, encontrar una composición de TPU que proporcione excelentes propiedades para retardar la combustión mientras mantiene las excelentes propiedades físicas es un objetivo que continúa distanciándose de la industria. La presente invención proporciona una nueva composición con este equilibrio óptimo de propiedades.

El componente de TPU

La resina y/o el polímero de TPU adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir cualquier polímero de TPU. El componente de polímero de TPU de la presente invención puede incluir un poliéter TPU, un poliéster TPU, un policarbonato TPU o cualquier combinación de los mismos. Las composiciones de la presente invención también pueden incluir uno o más otros materiales poliméricos, mezclados con el TPU.

El TPU se hace generalmente haciendo reaccionar un poliisocianato con al menos un extensor de cadena de diol, y opcionalmente uno o más intermediarios hidroxilo.

La patente de los Estados Unidos núm.6,777,466 de Eckstein y otros proporciona una descripción detallada de los procedimientos para proporcionar ciertos polímeros de TPU que pueden utilizarse en realizaciones de la presente invención.

Los poliisocianatos adecuados para preparar el TPU incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilenbis-(fenilisocianato) (MDI), m-xilendiisocianato (XDI), fenilen-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, y diisocianato de tolueno (TDI); así como también diisocianatos alifáticos tales como isoforona diisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), decano-1,10-diisocianato y diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI).

Pueden usarse mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato puede incluir MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato puede incluir H12MDI.

Los extensores de cadena adecuados para fabricar el TPU incluyen compuestos polihidroxílicos relativamente pequeños, por ejemplo glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a aproximadamente 20 o de 2 a 12, o de 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP) e hidroxietil resorcinol (HER), y similares, así como también mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los extensores de cadena son 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Podrían usarse otros glicoles, tales como los glicoles aromáticos, pero en algunas realizaciones, los TPU de la invención no se producen mediante el uso de tales materiales.

En algunas realizaciones, el extensor de cadena usado para preparar el TPU incluye un extensor de cadena cíclico. Los ejemplos adecuados incluyen CHDM, HEPP, HER y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena usado para preparar el TPU incluye un extensor de cadena cíclica aromática, por ejemplo, HEPP, HER, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena usado para preparar el TPU incluye un extensor de cadena cíclica alifática, por ejemplo, CHDM. En algunas realizaciones, el extensor de cadena usado para preparar el TPU es sustancialmente libre de, o incluso completamente libre de extensores de cadena aromáticos, por ejemplo, extensores de cadena cíclicos aromáticos.

Los polioles adecuados (intermediarios terminados en hidroxilo), cuando están presentes, incluyen uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más poliéteres terminados en hidroxilo, uno o más policarbonatos terminados en hidroxilo o mezclas de los mismos.

Los intermedios de poliéster terminados en hidroxilo adecuados que pueden su uso para preparar cualquiera de los materiales de TPU adicionales de la invención incluyen poliésteres lineales que tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5.000, o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000. El peso molecular se determina por ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los intermediarios de poliéster pueden producirse mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren proporciones molares generalmente superiores a más de un mol de glicol a ácido para obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los intermediarios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona típicamente hecha de ε-caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden usarse solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico,

ciclohexano dicarboxílico, y similares. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido adípico es un ácido preferido. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermediario de poliéster conveniente pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, incluyendo cualquiera de los glicol descritos anteriormente en la sección del extensor de cadena, y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3 butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol y mezclas de los mismos. Por ejemplo, un poliéster poliol útil para preparar el TPU utilizado en la presente invención puede ser el producto de reacción de butanodiol y ácido adípico.

Los policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados que pueden usarse para preparar cualquiera de los materiales de TPU adicionales de la invención incluyen los preparados al hacer reaccionar un glicol con un carbonato. La patente de Estados Unidos núm. 4,131,731 divulga policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con la exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son los glicoles y los carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan de dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, o incluso de 4 a 12 átomos de carbono, y de polioxialquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molecular con cada grupo alcoxi que contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como butanodiol-1,4, pentanodiol-1,4, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, decanediol-1,10, dilinoleilglicol hidrogenado, diolelglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodiol-1,3, dimetilolciclohexano-1,4, ciclohexanodiol-1,4, dimetilolciclohexano-1,3, 1,4-endo-metilen-2-hidroxi-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles utilizados en la reacción pueden ser un solo diol o una mezcla de dioles en función de las propiedades que se desean en el producto terminado. Los intermediarios de policarbonato terminados en hidroxilo son generalmente los conocidos en la técnica y en la literatura. Los carbonatos adecuados se seleccionan de carbonatos de alquileno compuestos de un anillo de 5 a 7 miembros. Los carbonatos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, 1,4-pentileno carbonato, 2,3-pentileno carbonato y 2,4-pentileno carbonato. Además, en la presente memoria son adecuados dialquilcarbonatos, carbonatos cicloalifáticos y diarilcarbonatos. Los dialquilcarbonatos pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son dietilcarbonato y dipropilcarbonato. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos dicicloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y puede haber una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos de diarilcarbonatos adecuados, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son difenilcarbonato, ditolilcarbonato y dinaftilcarbonato.

En algunas realizaciones, uno o más de los polímeros de TPU usados en la invención se fabrican haciendo reaccionar un poliisocianato con un extensor de cadena, con o sin presencia de ningún poliol. Los reactivos pueden hacerse reaccionar juntos en un procedimiento de polimerización de "una sola vez" en el que todos los componentes se añaden simultáneamente o sustancialmente simultáneamente a un extrusor caliente y reaccionan para formar el polímero TPU. La temperatura de reacción para los procedimientos para producir TPU es generalmente de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 245 °C, y en algunas realizaciones de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 220 °C. En algunas realizaciones, la proporción equivalente del diisocianato a los equivalentes totales del intermedio terminado en hidroxilo y el extensor de cadena de diol es generalmente de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,05, convenientemente de aproximadamente 0,97 a aproximadamente 1,03, o de aproximadamente 0,98 a aproximadamente 1,01.

Los ingredientes necesarios para preparar el TPU (intermediario terminado en hidroxilo, poliisocianato y extensor de cadena) pueden hacerse reaccionar opcionalmente en presencia de un catalizador. Generalmente, puede utilizarse cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con el intermediario terminado en hidroxilo o el extensor de cadena y el mismo se conoce bien en la técnica y la literatura. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen los diversos alquil éteres o alquil tiol ésteres de bismuto o estaño en el que la porción alquilo tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono con ejemplos específicos que incluyen octoato de bismuto, laurato de bismuto y similares. Los catalizadores preferidos incluyen los diversos catalizadores de estaño tales como octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y similares. La cantidad de dicho catalizador puede usarse en cantidades tales como de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 partes por millón en base al peso total de los monómeros formadores de poliuretano. En una realización, el TPU usado en la presente invención puede formarse en una reacción sustancialmente libre de catalizador.

La resina de TPU deseada utilizada en las composiciones de TPU de la invención se produce generalmente a partir de los intermediarios mencionados anteriormente con un poliisocianato, junto con un glicol extensor. En algunas realizaciones, la reacción se lleva a cabo en un procedimiento denominado "de una sola vez" o en una reacción simultánea del intermediario terminado en hidroxilo, diisocianato y glicol extensor para producir un polímero de TPU lineal de alto peso molecular. La preparación del macroglicol generalmente se conoce bien en la técnica y en la literatura y puede usarse cualquier procedimiento adecuado. El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero de TPU generalmente puede ser de aproximadamente 80.000 a 800.000, o incluso de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 450.000 Daltons. La cantidad en peso equivalente de diisocianato a la cantidad en peso equivalente

total de componentes que contienen hidroxilo, que es el intermediario terminado en hidroxilo y el glicol extendedor de cadena, puede ser de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,10, o de aproximadamente 0,96 a aproximadamente 1,02, o de aproximadamente 0,97 a aproximadamente 1,005. En una realización, el TPU está sustancialmente libre de entrecruzamiento e incluso puede estar completamente libre de cualquier entrecruzamiento medible.

En una realización, el procedimiento de polimerización de una sola vez generalmente ocurre in situ, en el que se produce una reacción simultánea entre los componentes, es decir, el uno o más intermediarios, el uno o más poliisocianatos, y el uno o más extendedores de cadena. La reacción se inicia generalmente a temperaturas de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 120 °C. En la medida en que la reacción es exotérmica, la temperatura de reacción generalmente aumenta a aproximadamente 220 °C-250 °C. En una realización ilustrativa, el polímero de TPU se puede precipitar después de la reacción.

En algunas realizaciones, el componente TPU de la invención incluye un poliéter de TPU, un poliéster de TPU, un policarbonato de TPU o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente TPU de la invención incluye un poliéster de TPU y puede incluir adicional o alternativamente un policarbonato de TPU, o cualquier combinación de los mismos. En otras realizaciones más, el componente TPU de la invención incluye un poliéster de TPU y es esencialmente libre o incluso completamente libre de cualquier poliéter de TPU.

En cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente, el material TPU presente en la composición puede tener un peso molecular promedio en número que varía de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 300.000, o incluso de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 200.000. El peso molecular del TPU puede medirse por GPC (cromatografía de filtración en gel). Estos intervalos de peso molecular pueden aplicarse independientemente a cualquier material TPU único presente en la composición, pero en otras realizaciones pueden aplicarse al material TPU global presente en la composición.

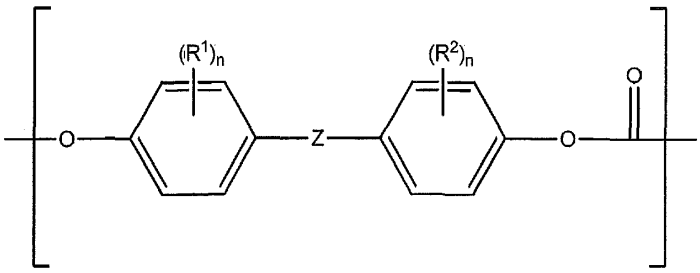
En una realización de la invención, un TPU útil tiene menos del 66 % de segmento duro. El segmento duro se define como los segmentos del TPU hechos por la combinación de los componentes de isocianato y extensor de cadena. En otra realización, un TPU útil tiene aproximadamente 40 % a aproximadamente 50 % de segmento duro.

En una realización, el TPU útil en la composición de la invención tiene una dureza Shore A de 95A o menos, por ejemplo, de 70A a 92A, y además, por ejemplo, 87A a 92A. En otra realización, el TPU útil en la composición de la invención tiene una dureza Shore D de menos de 60D.

El componente polimérico de policarbonato

El componente polímero de policarbonato (PC) de la invención puede ser un polímero de policarbonato aromático. El polímero de policarbonato aromático no está demasiado limitado.

Los policarbonatos son generalmente un producto de reacción de un diol y, en algunas realizaciones, un fenol dihidroxilado o polihídrico tal como bisfenol A y ácido carbónico, fosgeno y similares. Los policarbonatos generalmente tienen un grupo carbonato repetitivo, es decir, -OC(O)-O- y generalmente tienen un radical -Ar- unido al grupo carbonato, donde Ar es un anillo aromático, que puede contener grupos sustituyentes hidrocarbilo. La patente de Estados Unidos núm. 3,070,563 se cita como un ejemplo de policarbonato. Los policarbonatos se conocen bien y se divulgan en muchas patentes y otras referencias técnicas. En algunas realizaciones, el policarbonato, o al menos la unidad repetitiva del policarbonato, puede caracterizarse por la fórmula:



en el que Z es un enlace sencillo, un radical alquileno o alquilideno con 1 a 7 átomos de carbono, un radical cicloalquileno o cicloalquilideno con 5 a 12 átomos de carbono, -O-, -CO-, -SO- o SO_2-; en algunas realizaciones, Z es metileno o isopropilideno; R^1 y R^2 son independientemente hidrógeno, halógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 7 átomos de carbono y en algunas realizaciones R^1 y R^2 son idénticos; y n es igual a de 0 a 4. En algunas realizaciones, el policarbonato de la invención se deriva del bisfenol A, por ejemplo, el producto de reacción del bisfenol A y el fosgeno.

Los policarbonatos aromáticos útiles en la invención tienen un intervalo índice de fusión del fundido de más de 30 a 60 g/10 min a 300 °C, medido mediante ASTM D-1238. Un policarbonato comercialmente disponible de muchas fuentes es el bis(4-hidroxifenil)-2,2-propano, conocido como policarbonato de bisfenol-A. Los ejemplos de

policarbonatos adecuados se exponen en la Enciclopedia de Ciencia e Ingeniería de Polímeros, vol. 11, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, NY, 1985, páginas 648-718. En algunas realizaciones, el policarbonato usado en la invención es Lexan® disponible de Sabic, o Panlite® disponible de Teijin, o Makrolon® disponible de Bayer.

En algunas realizaciones, el polímero de policarbonato aromático comprende un homopolímero de policarbonato, un copolímero de policarbonato, o una mezcla de policarbonato, o las combinaciones de los mismos. Los homopolímeros de policarbonato se derivan de un único monómero de policarbonato, lo que significa que las unidades repetidas del policarbonato son idénticas. Los copolímeros de policarbonato se derivan de dos o más monómeros de policarbonato y, por lo tanto, contienen dos o más unidades repetidas diferentes. Estas unidades repetidas pueden estar dispuestas como un copolímero aleatorio, un copolímero de bloque o incluso un copolímero de bloque aleatorio.

El polímero de PC utilizado en la composición para retardar la combustión tiene índice de fusión del fundido de más de 30 g/10 minutos.

Por ejemplo, índice de fusión del fundido del polímero de PC puede ser de más de 30 g/10 minutos hasta 60 g/10 minutos. El índice de fusión del fundido del polímero de PC puede incluso ser inferior a 60 g/10 minutos.

El componente para retardar la combustión a base de fosfinato inorgánico

Las composiciones de la invención incluyen un fosfinato inorgánico. Los ejemplos de tales materiales incluyen sales de ácidos fosfínicos y/o ácidos difosfínicos o derivados poliméricos de los mismos. En la presente memoria, estos compuestos se denominan fosfinatos inorgánicos y/o fosfinatos metálicos.

En algunas realizaciones, el componente fosfinato inorgánico de la invención incluye una sal metálica inorgánica de ácido fosfínico representada por la fórmula: $[R^1R^2P(O)O]^-_mM^{m+}$, una sal metálica inorgánica de ácido difosfínico representada por la fórmula: $[O(O)PR^1\text{-}R^3\text{-}PR^2(O)O]^{2-}_nM_X^{m+}$, un polímero de uno o más de los mismos, o cualquier combinación de los mismos, en el que: R^1 y R^2 son hidrógeno; R^3 es un grupo alquilo (que contiene de 1 a 4 o incluso 1 átomo de carbono); M es un metal seleccionado del grupo que consiste en Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na y K; y m, n y x son cada uno independientemente números enteros iguales o diferentes en el intervalo de 1-4.

En algunas realizaciones, el componente de fosfinato inorgánico es fosfinato de aluminio inorgánico. En algunas realizaciones, el componente de fosfinato inorgánico incluye una combinación de fosfinato de aluminio inorgánico junto con uno o más de otros fosfinatos metálicos de acuerdo a como se enumeraron anteriormente.

Los fosfinatos inorgánicos adecuados que pueden usarse en la presente invención también se divulgan en los documentos DE-A 2 252 258, DE-A 2 447 727, PCT/W-097/39053 y EP-0932643-B1. Varios retardadores de la combustión a base de fosfinato inorgánico están disponibles comercialmente, incluyendo, entre otros, DP-111, un retardador de combustión a base de fosfinato de aluminio de JJI Technologies, un retardador de combustión a base de fosfinato de aluminio Phoslite B85AX, un retardador de combustión a base de fosfinato de aluminio Phoslite® B65AM y Phoslite , un retardador de combustión a base de fosfinato de calcio B85CX, todo de Italmatch.

Componentes adicionales

Las composiciones de TPU de la invención también pueden incluir uno o más componentes adicionales.

En algunas realizaciones, el componente adicional es un retardador de la combustión adicional. Retardar la combustión adicional puede incluir un retardador de combustión de fosfato de boro, un dipentaeritritol, un retardador de combustión de sal de fosfato, un retardador de combustión de éster fosfato, un retardador de combustión de fosfato aromático, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, retardar la combustión adicional puede incluir un retardador de combustión de fosfato de boro, un dipentaeritritol o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo adecuado de un retardador de combustión de fosfato de boro es BUDIT 326, disponible comercialmente de Budenheim USA, Inc. En algunas realizaciones, este retardador de combustión adicional puede incluir un retardador de combustión de éster fosfato

Cuando está presente, el componente para retardar la combustión adicional puede estar presente en una cantidad de 0 a 10 por ciento en peso de la composición total de TPU, en otras realizaciones de 0,5 a 10, o de 1 a 10, o de 0,5 o 1 a 5, o de 0,5 a 3, o incluso de 1 a 3 por ciento en peso de la composición total de TPU.

Los retardadores de combustión de fosfato aromático adecuados incluyen monofosfatos con grupos aromáticos, difosfatos con grupos aromáticos, trifosfatos con grupos aromáticos, o cualquiera combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el retardador de combustión de fosfato aromático incluye uno o más difosfatos con grupos aromáticos. Ejemplos de tales materiales incluyen bisfenol A difosfato.

Los ejemplos adecuados de compuestos que pueden usarse como, o usarse en combinación con, el retardador de combustión de fosfato aromático de la invención incluyen ésteres de fosfato de trialilo, fosfato de poliarilo, tales como fosfato de trifenilo, fosfato sw tricresilo, fosfato de trixililo, fosfato de cresil difenilo, fosfato de difenil xililo, fosfato de 2-bifenildifenilo, ésteres de poliarilfosfato alquilados tales como fosfato de trifenilo butilado, fosfato de t-butilfenil difenilo,

fosfato de bis(t-butil)fenilo, fosfato de tris(t-butilfenilo), fosfato de tris(2,4-di-t-fosfato de butilfenilo), fosfatos de trifenilo isopropilados, fosfatos de trifenilo t-butilados isopropilados, fosfatos de trifenilo t-butilados, fosfato de isopropilfenil difenilo, fosfato de bis(isopropilfenil)fenilo, fosfato de (3,4-diisopropilfenil) difenilo, fosfato de trtis(isopropilfenilo), fosfato (1-metil-1-feniletil)fenil difenilo, fosfato de nonilfenil difenilo, fosfato de 4-[4-hidroxifenil(propano-2,2-diil)]fenil difenilo, fosfato de 4-hidroxifenil difenilo, resorcinol bis(difenil fosfato), bisfenol A bis(difenil fosfato), bis(ditolil)isopropilidendi-p-fenilen bis(fosfato), bifosfato de O,O,O',O'-tetracis(2,6-dimetilfenil)-O,O'-m-fenileno, ésteres de fosfato de alquilarilo tales como fosfato de 2-etilhexil difenilo, fosfato de isodecil difenilo, feniletilamidofosfato de dietilo, fosfato de diisodecil fenilo, fosfato de dibutil fenilo, fosfato de metil difenilo, fosfato de butil difenilo, fosfato de difenil octilo, fosfato de isoctil difenilo, fosfato de isopropil difenilo, fosfato de difenil laurilo, fosfato de tetradecil difenilo, fosfato de cetil difenilo, fosfatos de definelio cresílicos de ácidos tar, ésteres de fosfato de trialquilo, tales como fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tri(butoxietilo), metilamida de ácido 3-(dimetilfosfonono)propiónico, fosfato cíclico de pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

Los retardadores de combustión de sal de fosfato adecuados, que son diferentes a los descritos anteriormente, incluyen sales metálicas de ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, fosfato de amina o una combinación de los mismos. El compuesto de fosfato en la mezcla puede incluir pirofosfato de piperazina, polifosfato de piperazina o cualquiera de las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el retardador de combustión de sal fosfato comprende además un componente de óxido de zinc. No se cree que el óxido de zinc reaccione con los otros componentes del retardador de la combustión de sal de fosfato, sin embargo, en algunas realizaciones, se contempla que el óxido de zinc, cuando está presente, no reacciona apreciablemente con los otros componentes en el retardador de la combustión de sal de fosfato.

Las composiciones de la invención también pueden incluir aditivos adicionales, que pueden denominarse estabilizadores. Los estabilizadores pueden incluir antioxidantes tales como fenólicos, fosfitos, tioésteres y aminas, estabilizadores de luz tales como estabilizadores de luz de amina impedida y absorbentes de UV de benzotiazol y otros estabilizadores de procedimiento y combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizador es Irganox® 1010 de BASF y Naugard® 445 de Chemtura. El estabilizador puede usarse en la cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso, y en otra realización de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 1,5 por ciento en peso del TPU composición. En algunas realizaciones, las composiciones de la invención pueden incluir uno o más antioxidantes fenólicos impedidos estéricamente (por ejemplo, Irganox® 245, disponible comercialmente de BASF), uno o más antioxidantes de amina fenólica o aromática impedidos estéricamente (por ejemplo, Argerite® Stalite® S, disponible comercialmente de RT Vanderbilt), o una combinación de los mismos.

Además, varios componentes inorgánicos retardadores de la combustión y/o de carga convencionales también pueden emplearse en la composición para retardar la combustión. Ejemplos adecuados incluyen cualquiera de los conocidos por un experto en la técnica, tales como óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, carbonatos metálicos, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales que incluyen talco, caolín, wollastonita, nanoarcilla, arcilla de montmorillonita, que frecuentemente se denomina nanoarcilla, y una mezcla de los mismos.

Para algunas aplicaciones, pueden utilizarse aditivos opcionales, que no son retardadores de la combustión, en las composiciones de la invención. Los aditivos incluyen colorantes, por ejemplo, pigmentos y colorantes; estabilizadores tales como antioxidantes (incluyendo fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores de calor, estabilizadores de luz, estabilizadores de luz de amina impedida, estabilizadores para prevenir la decoloración; antiozonantes; rellenos inertes; lubricantes; inhibidores absorbente de UV de benzotriazol; cargas inorgánicas y orgánicas; agentes de refuerzo; tales como rellenos de refuerzo; incluidas, entre otras, fibras de refuerzo, incluidas, entre otras, fibras de vidrio y fibras de carbono; y combinaciones de los mismos. Los aditivos se usan en una cantidad efectiva habitual para estas sustancias. Los aditivos no retardadores de la combustión pueden usarse en cantidades de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, en una realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por ciento en peso, y en otra realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU. Para este fin, el retardador de combustión de fosfato aromático y el retardador de combustión de sal de fosfato, así como también los aditivos para retardar la combustión y/o aditivos opcionales, pueden incorporarse en los componentes o en la mezcla de reacción para la preparación de la resina de TPU, o después de producir la resina de TPU antes de mezclar con el polímero de PC. En otro procedimiento, todos los materiales pueden mezclarse con la resina de TPU y el polímero de PC y luego fundirse o pueden incorporarse directamente en la masa fundida de la resina de TPU y el polímero de PC.

En algunas realizaciones, uno o más de los componentes y/o aditivos adicionales descritos anteriormente pueden estar disponibles comercialmente en un envase y/o como un aditivo único o una mezcla de aditivos que luego pueden agregarse a las composiciones de la invención y un pre-componente mezclado. Por ejemplo, los fosfinatos de aluminio inorgánicos están disponibles comercialmente como aditivos individuales, y también se mezclan previamente con otros aditivos, incluidos los derivados de melamina como el cianurato de melamina y/o los ésteres de fosfato. Las composiciones de la invención, así como también los procedimientos, procedimientos y usos descritos en la presente memoria pueden utilizarse con los componentes individuales o pueden incorporar componentes premezclados. En algunas realizaciones, las composiciones de la invención usan fosfinatos de aluminio inorgánicos individuales (no

premezclados). En algunas realizaciones, las composiciones de la invención usan fosfinatos de aluminio inorgánicos previamente mezclados con otros componentes.

La composición para retardar la combustión

En una realización, la composición para retardar la combustión comprende un componente TPU, un componente PC y un aditivo para retardar la combustión de fosfinato de aluminio. En otra realización, la composición para retardar la combustión comprende un componente TPU, un componente PC, un aditivo para retardar la combustión de fosfinato de aluminio y, opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados entre ceras, antioxidantes, estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores UV, colorantes, cargas de refuerzo, pigmentos, o combinaciones de los mismos. En una realización de la invención, la composición para retardar la combustión comprende aproximadamente 5 % a aproximadamente 95 %, o incluso aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 %, o incluso aproximadamente 40 % a aproximadamente 46%, o incluso aproximadamente 41 % a aproximadamente 45 %, en peso del componente TPU, aproximadamente 5 % a aproximadamente 95 %, o incluso aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 %, o incluso aproximadamente 40 % a aproximadamente 46 %, o incluso aproximadamente 41 % a aproximadamente 45 % en peso del componente PC, y aproximadamente 1 % a aproximadamente 20 %, o incluso aproximadamente 9 % a aproximadamente 12 % en peso del aditivo para retardar la combustión de fosfinato inorgánico, tal como fosfinato de aluminio. En una realización, cada uno de los componentes TPU y PC comprende 50 % en peso del peso total combinado del TPU y PC. La composición también puede comprender opcionalmente uno o más de otros aditivos como se divulga anteriormente en cantidades combinadas de hasta aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 % en peso de la composición total. Debe entenderse que la composición para retardar la combustión de la presente invención puede adaptarse para lograr las propiedades físicas deseadas para la aplicación prevista.

En otra realización, la composición para retardar la combustión consiste esencialmente en un componente TPU, un componente PC y un aditivo para retardar la combustión de fosfinato de aluminio. En otra realización más, la composición para retardar la combustión consiste esencialmente en un componente TPU, un componente PC, un aditivo para retardar la combustión de fosfinato de aluminio y, opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados entre ceras, antioxidantes, estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores UV, colorantes, cargas de refuerzo, pigmentos o combinaciones de los mismos. En una realización de la invención, la composición para retardar la combustión consiste esencialmente en aproximadamente 40 % a aproximadamente 46 % en peso del componente TPU, aproximadamente 40 % a aproximadamente 46% en peso del componente PC y aproximadamente 9 % a aproximadamente 20 %, o incluso aproximadamente 9 % a aproximadamente 12 %, en peso de aditivo para retardar la combustión de fosfinato de aluminio. En otra realización, la composición consiste esencialmente en aproximadamente 40 % a aproximadamente 46 % en peso de componente de TPU, aproximadamente 40 % a aproximadamente 46 % en peso de componente de PC, aproximadamente 9 % a aproximadamente 12 % en peso de aditivo para retardar la combustión de fosfinato de aluminio, y aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 % en peso de uno o más aditivos seleccionados de ceras, antioxidantes, estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores UV, colorantes, cargas de refuerzo, pigmentos o combinaciones de los mismos.

Las composiciones para retardar la combustión de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente, además de propiedades para retardar la combustión, un alto módulo, alta resistencia al impacto y alta temperatura de deflexión térmica. Para las propiedades retardadoras de la combustión, se desea que una realización de la invención tenga al menos una clasificación de combustión V1, o incluso una clasificación de combustión V0 con propiedades de no goteo, según lo medido por la prueba de quemado vertical UL 94. Como se usa en la presente memoria, módulo alto significa un módulo de flexión de más de 689.476 kPa (100.000 psi) medido por ASTM D790. Como se usa en la presente memoria, la alta resistencia al impacto significa una resistencia al impacto Izod con muesca promedio de al menos 267 J/m (5 pies-lb/in), medida por ASTM D256 a temperatura ambiente. Como se usa en la presente memoria, la temperatura de deflexión térmica alta significa una temperatura de deflexión térmica de al menos 50 °C medida por ASTM D648 a 1820 kPa (264 psi). En una realización útil, la composición para retardar la combustión de la presente invención tiene una clasificación de combustión V0 con un grosor de 3 mm (125 mil) medido por la prueba de quemado vertical UL 94, un módulo de flexión de 689.476 kPa (100.000 psi) a 2.757.903 kPa (400.000 psi), o incluso 689.476 kPa (100.000 psi) a 1.034.214 kPa (150.000 psi), medido por ASTM D790, una resistencia al impacto promedio de al menos 267 J/m (5 ft-lb/in), o incluso al menos 320 J/m (6 pies-lb/in), al menos 374 J/m (7 pies-lb/in), al menos 427 J/m (8 pies-lb/in), al menos 480 J/m (9 ft-lb/in), al menos 534 J/m (10 ft-lb/in), al menos 587 J/m (11 ft-lb/in), al menos 641 J/m (12 ft- lb/in), al menos 694 J/m (13 ft-lb/in), al menos 747 J/m (14 ft-lb/in), o al menos 801 J/m (15 ft-lb/in), o incluso 267 J/m (5 pies-lb/in) a 854 J/m (16 pies-lb/in), medido por ASTM D256 a temperatura ambiente, y una temperatura de deflexión térmica de al menos 50 °C, o al menos 55 °C, o incluso 60 °C medidos por ASTM D648 a 1.820 kPa (264 psi).

Las composiciones para retardar la combustión de la presente invención se preparan por procedimientos generalmente conocidos por los expertos en la técnica. Sin embargo, ciertas ventajas inesperadas del procesamiento se incluyen en la presente invención. Primero, en una realización de la invención, el TPU y el PC se combinan sin un auxiliar de procesamiento (también denominado compatibilizador). El procedimiento de fusión por fusión se realiza típicamente con la ayuda de un auxiliar de procesamiento como se divulga en la patente de Estados Unidos núm. 4,179,479. Tales auxiliares de procesamiento usualmente consisten en polímeros acrílicos que tienen un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 1.500.000. El polímero acrílico generalmente se selecciona del grupo que consiste en homopolímeros de metacrilato de metilo, copolímeros de metacrilato de metilo con

metacrilato de n-butilo o acrilato de etilo, o terpolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y estireno. La composición para retardar la combustión de la invención está sustancialmente libre de polímeros acrílicos seleccionados del grupo que consiste en homopolímeros de acrilato de metilo, copolímeros de metacrilato de metilo con metacrilato de n-butilo o acrilato de etilo o terpolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y estireno. En una realización, la composición para retardar la combustión está totalmente libre de estos coadyuvantes de procesamiento de polímeros acrílicos.

Sin embargo, una realización de la invención incluye el uso de un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato de aluminio como compatibilizador para una composición que comprende un TPU y un PC.

La resina de TPU, el polímero de PC y el fosfinato inorgánico, junto con cualquier componente opcional que pueda estar presente, pueden combinarse por cualquier medio conocido por los expertos en la técnica. Si se usa una resina de TPU precipitada, el polímero puede fundirse a una temperatura de aproximadamente 150 °C a 230 °C, preferentemente de aproximadamente 160-190 °C, y con mayor preferencia de aproximadamente 170-180 °C. La temperatura particular utilizada dependerá de la resina de TPU particular utilizada, como es bien entendido por los expertos en la técnica. La resina de TPU, el polímero de policarbonato y el fosfinato inorgánico, así como cualquier aditivo opcional que pueda estar presente, se pueden mezclar para formar una mezcla física íntima. La mezcla puede ocurrir en cualquier dispositivo de mezcla usado comúnmente capaz de proporcionar una mezcla de cizallamiento, pero un extrusor de doble husillo que tiene múltiples zonas de calor con múltiples puertos de alimentación se usa preferentemente para el procedimiento de mezcla y fusión.

La resina de TPU, el polímero de policarbonato y el fosfinato inorgánico, junto con cualquier componente opcional que pueda estar presente, pueden mezclarse de mnera previa antes de agregarse al extrusor de composición o pueden agregarse o medirse en el extrusor de composición en diferentes corrientes y en diferentes zonas del extrusor.

En otra realización, la resina de TPU no se precipita antes de la adición del polímero de PC y el fosfinato inorgánico. Por el contrario, el procedimiento para formar la composición de TPU de la invención es un procedimiento continuo in situ. Los ingredientes para formar la resina de TPU se agregan a un recipiente de reacción, tal como un extrusor de doble husillo como se establece anteriormente. Después de la formación de la resina de TPU, el polímero de PC y el fosfinato inorgánico, y cualquier componente opcional que se desee, pueden agregarse o dosificarse en el extrusor en diferentes corrientes y/o en diferentes zonas del extrusor para formar la composición para retardar la combustión de la invención.

La composición resultante puede salir del molde extrusor en estado fundido y se precipita y almacena para uso adicional en la fabricación de artículos terminados. Los artículos terminados pueden comprender partes moldeadas. Otros artículos terminados pueden comprender perfiles de extrusión.

En una realización, la resina de TPU y el polímero de PC pueden combinarse y extruirse a temperaturas más bajas que otros compuestos de la técnica anterior. En una realización, la resina de TPU, el polímero de PC y el fosfinato de aluminio inorgánico se mezclan y extruyen a aproximadamente 171 °C (340 °F) a aproximadamente 216 °C (420 °F).

En una realización, el aditivo para retardar la combustión usado en la presente invención está sustancialmente libre de átomos de halógeno, sales que contienen halógeno y/u otros compuestos que contienen halógeno. En otra realización, el aditivo para retardar la combustión usado en la presente invención está totalmente libre de átomos de halógeno, sales que contienen halógeno y/u otros compuestos que contienen halógeno. En otra realización más, la composición de la presente invención está sustancialmente libre o totalmente libre de átomos de halógeno, sales que contienen halógeno y/u otros compuestos que contienen halógeno.

Aplicación industrial

Las composiciones de la invención son útiles en diversas aplicaciones, pero son de uso particular en aplicaciones que pueden beneficiarse de la combinación de las propiedades del PC y el TPU, mientras que tienen una o más de las siguientes propiedades: buena resistencia a la combustión, alto módulo, alta resistencia al impacto y alta temperatura de deflexión térmica. Las composiciones de la presente invención son útiles en cualquier aplicación de moldeo donde el producto final tiene estas propiedades convenientes.

La invención también incluye un artículo polimérico conformado que puede prepararse a partir de cualquiera de las composiciones descritas en la presente memoria. Las composiciones pueden usarse con diversas técnicas de procesamiento en estado fundido que incluyen moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por granizado, extrusión, moldeo por termoformado, moldeo rotacional, sinterización y moldeo al vacío. Los artículos de la presente invención también pueden estar hechos de resinas producidas por los procedimientos de suspensión, masa, emulsión o solución. En algunas realizaciones, el artículo se prepara por extrusión. En otras realizaciones, el artículo se prepara por moldeo por inyección. Cuando el artículo se prepara mediante moldeo por inyección, el artículo puede ser materiales para el envase de componentes o piezas electrónicas, componentes de construcción de salas limpias, piezas o herramientas utilizadas en salas limpias, recubrimiento de cables, revestimientos de cables, interruptores eléctricos o carcasas, componentes de aeronaves o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, las composiciones y artículos de las láminas extruidas, es decir, láminas hechas de la composición descrita formada por extrusión.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se agregan inicialmente. Los productos formados de esta manera, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una fácil descripción. Sin embargo, todas esas modificaciones y productos de reacción están incluidos dentro del ámbito de la invención; la invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

La invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que presentan realizaciones particularmente ventajosas. Si bien los ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, no están destinados a limitarla.

Se prepara un conjunto de composiciones para demostrar los beneficios de la invención. La formulación de cada una de las composiciones se resume en las tablas a continuación (las cantidades enumeradas son cantidades en peso):

Ejemplos

Tabla 1 - Ejemplos comparativos

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
TPU 1[1]	43,35	43,35	39,35	43,35	45,89	44,85	40	40	41,5
TPU 2[2]			39,35						
PC 1[3]				43,35	43,81	44,85	58,6	58	
PC 2[4]	44,35	44,35							41,5
Compat.[5]									7
F.R. 1[6]			20			12			9
F.R. 2[7]									
F.R. 3[8]				12	9				
F.R. 4[9]	11								
F.R. 5[10]		11							
F.R. 6[11]							0,1		
F,R, 7[12]								0,7	
Ad, 1[13]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ad, 2[14]	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Ad, 3[15]	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Ad, 4[16]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3		0,3	0,3	

[1] TPU 1 es un TPU aromático a base de poliéster con una dureza Shore A de 92A.
[2] TPU 2 es un TPU aromático a base de poliéster con una dureza Shore D de 75D.
[3] PC 1 es un polímero de policarbonato que tiene un índice de fusión del fundido de 18 g/10 min (medido a 300 °C/1.200 g).
[4] PC 2 es un polímero de policarbonato que tiene un índice de fusión del fundido de 60 g/10 minutos (medido a 300 °C/1.200 g).
[5] compatibilizador de acrilato de butilo acrílico Paraloid™-3.330 de Dow Chemical Company.
[6] retardador de la combustión a base de fosfinato de aluminio DP-111 de JJI Technologies.
[7] retardador de la combustión a base de fosfinato de aluminio Phoslite™ B85AX de Italmatch.
[8] polímero de polifosfonato Nofia™ HM-1.100 para retardar la combustión de FRX Polymers.
[9] retardador de la combustión aril fosfato Fyroflex™ Sol-DP de ICL Industrial.
[10] retardador de la combustión resorcinol bis(fosfato de difenilo) Fyroflex™ RDP de ICL Industrial.
[11] composición para retardar la combustión mezcla de sales de sulfonatos aromáticos HES-FR™ de Arichem.
[12] retardador de la combustión difenilsulfonasulfonato de potasio KSS-FR™ de Arichem.
[13] aditivo antioxidante Irganox™ 1.010 de BASF.
[14] absorbente UVA Tinuvin™ 234 de BASF.
[15] estabilizador ante la luz de aminas sustituidas Tinuvin™ 770 de BASF.
[16] auxiliar de procesamiento lubricante de estearato de calcio.

Tabla 2 - Ejemplos de la invención

	J	K	L	M	N
TPU 1	39,35	43,35	44,85	45,65	43,5
PC 2	39,35	43,35	44,85	44,35	43,5
F.R. 1	20	12	9	9	12
Ad. 1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ad. 2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Ad. 3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Ad. 4	0,3	0,3	0,3		

Cada una de las composiciones de TPU/PC se probó luego con respecto a (i) la resistencia al impacto de Notched Izod con muesca medida de acuerdo con ASTMD256 (sin cola), (ii) el módulo de flexión medido de acuerdo con ASTM D790, (iii) la temperatura de deflexión térmica medida de acuerdo con ASTM D648 a 1.820 kPa (264 psi) y (iv) la clasificación de prueba de quemado vertical UL94 a 3 mm (125 mil). Los resultados se resumen en la Tabla más abajo.

Tabla 2

	Resistencia al impacto (J/m (ft-lb/in))	Módulo de Flexión (MPa (psi))	Temperatura de deflexión térmica (°C)	UL 94
C	72,60 (1,36)	2.651,80 (384,610)	41	V0
D	847,14 (15,87)	448,80 (65,093)	26,5	V2
E	1.036,64 (19,42)	414,47 (60,114)	32	V2
F	779,35 (14,6)	681,32 (98,817)	54,5	V0
G	121,17 (2,27)	2.408,00 (349,250)	55	V2
H	95,55 (1,79)	2.452,19 (355,660)	55,5	V2
I	700,35 (13,12)	685,13 (99,369)	56,6	V0
J	162,28 (3,04)	880,87 (127,759)	53,5	V0
K	361,38 (6,77)	809,20 (117,364)	59	V0
L	644,30 (12,07)	843,26 (122,305)	63,5	V1
M	839,67 (15,73)	894,24 (129,699)	65	V0
N	820,45 (15,37)	907,29(131,591)	69	V0

Los Ejemplos comparativos A y B no se combinarían y no se podrían realizar mediciones.

Los resultados muestran que las composiciones de la presente invención proporcionan un excelente equilibrio de propiedades para retardar la combustión mientras mantienen buenas propiedades físicas.

Excepto en los Ejemplos, o donde se indique explícitamente de cualquier otra manera, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente". Salvo que se indique de cualquier otra manera, todas las cantidades numéricas en la descripción que especifican cantidades o proporciones de materiales se basan en el peso. A menos que se indique de cualquier otra manera, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en la presente memoria debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier solvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, a menos que se indique de cualquier otra manera. Debe entenderse que los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y relación establecidos en la presente memoria pueden combinarse independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Como se usa en la presente memoria, la expresión "que consiste esencialmente en' permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y

novedosas de la composición en consideración. Además, como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente libre de" significa una cantidad que no afecta materialmente las características básicas y novedosas de la composición en consideración, por ejemplo, en algunas realizaciones puede significar no más del 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 %, o incluso 0,1 % en peso de la composición en cuestión, en otras realizaciones, puede significar que menos de 1.000 ppm, 500 ppm, o incluso 100 ppm del material en cuestión está presente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para retardar la combustión que comprende:

(i) un componente de poliuretano termoplástico;

(ii) un componente polimérico de policarbonato, en el que el componente polimérico de policarbonato tiene un índice de fusión del fundido superior a 30 g/10 minutos; y

(iii) un aditivo para retardar la combustión basado en fosfinato inorgánico;

en el que la composición es sustancialmente libre de polímeros acrílicos seleccionados del grupo que consiste en homopolímeros de acrilato de metilo, copolímeros de metacrilato de metilo con metacrilato de n-butilo o acrilato de etilo o terpolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y estireno.

2. La composición para retardar la combustión de acuerdo con la reivindicación 1 en la que (iii) el aditivo para retardar la combustión basado en fosfinato inorgánico comprende un aditivo para retardar la combustión basado en fosfinato de aluminio.

3. La composición para retardar la combustión de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el componente de poliuretano termoplástico es producido haciendo reaccionar (a) al menos un intermediario poliéster poliol con (b) al menos un diisocianato y (c) al menos un extensor de cadena.

4. La composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente de poliuretano termoplástico tiene una dureza de menos de 60 Shore D.

5. La composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente de poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore A de 70A a 95A.

6. La composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente de poliuretano termoplástico tiene un peso molecular de 50.000 a 300.000.

7. La composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente de policarbonato tiene un índice de fusión del fundido de hasta 60 g/10 minutos.

8. La composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende además uno o más aditivos en el que dicho uno o más aditivos comprenden una cera, un antioxidante, un estabilizador, un colorante, una carga de refuerzo o una combinación de los mismos.

9. La composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición para retardar la combustión tiene: una resistencia al impacto promedio de al menos 267 J/m medida mediante ASTM D256 a temperatura ambiente: una clasificación de la combustión V0 con un grosor de 3 mm medido mediante la prueba de quemado UL 94; un módulo de flexión mayor de 689.476 kPa medido mediante ASTM D790; y/o una temperatura de deflexión térmica de al menos 50 °C medida mediante ASTM D648 a 1.820 kPa..

10. La composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición es sustancialmente libre de átomos de halógeno, sales que contienen halógeno y/u otros compuestos que contienen halógeno.

11. Un artículo polimérico conformado que comprende la composición para retardar la combustión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Una composición para retardar la combustión que consiste esencialmente en:

(i) un componente de poliuretano termoplástico;

(ii) un componente polimérico de policarbonato, en el que el componente polimérico de policarbonato tiene un índice de fusión del fundido superior a 30 g/10 minutos;

(iii) un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato de aluminio; y

(iv) opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados de una cera, un antioxidante, un estabilizador de hidrólisis, un estabilizador UV, un tinte, una carga de refuerzo, un pigmento o una combinación de los mismos;

en la que la composición es sustancialmente libre de polímeros acrílicos seleccionados del grupo que consiste en homopolímeros de acrilato de metilo, copolímeros de metacrilato de metilo con metacrilato de n-butilo o acrilato de etilo o terpolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y estireno.

13. Un artículo polimérico conformado que comprende:

(i) un componente de poliuretano termoplástico;

(ii) un componente polimérico de policarbonato, en el que el componente polimérico de policarbonato tiene un índice de fusión del fundido superior a 30 g/10 minutos; y

(iii) un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato de aluminio,

en el que la composición es sustancialmente libre de auxiliares de procesamiento de polímero acrílico para mezclar el componente de poliuretano termoplástico y el componente de polímero de policarbonato, en el que la composición tiene una resistencia al impacto promedio de al menos 267 J/m según lo medido mediante ASTM D256 a temperatura ambiente, una clasificación de combustión V0 con un grosor de 3 mm medido mediante la prueba de quemado UL 94, un módulo de flexión mayor de 689.476 kPa medido mediante ASTM D790 y una temperatura de deflexión térmica de al menos 50 °C medido por ASTM D648 a 1.820 kPa.).

14. El artículo polimérico conformado de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la composición comprende:

(a) 40 % a 46 % en peso de componente de poliuretano termoplástico;

(b) 40 % a 46 % en peso de componente de policarbonato; y

(c) 9 % a 20 % en peso de aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato de aluminio.

15. Un procedimiento de producción de una composición para retardar la combustión conformada que comprende:

(a) mezclar:

(i) una resina de poliuretano termoplástica;

(ii) un componente polimérico de policarbonato, en el que el componente polimérico de policarbonato tiene un índice de fusión del fundido superior a 30 g/10 minutos; y

(iii) un aditivo para retardar la combustión a base de fosfinato de aluminio para formar una mezcla base;

en el que la composición está sustancialmente libre de polímeros acrílicos seleccionados del grupo que consiste en homopolímeros de acrilato de metilo, copolímeros de metacrilato de metilo con metacrilato de n-butilo o acrilato de etilo o terpolímeros de metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y estireno; y

(b) extruir la mezcla a una temperatura de 171 °C a 216 °C.