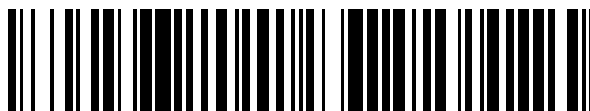


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 695**

51 Int. Cl.:

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2008 E 08726275 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2118194**

54 Título: **Composiciones de policarbonato retardantes de llama**

30 Prioridad:

07.03.2007 US 905555 P

03.07.2007 US 958194 P

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

24.02.2015

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)**

**1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**JUNK, CHRISTOPHER, P. y
MAY, DONALD, DOUGLAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 529 695 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de policarbonato retardantes de llama

Campo técnico

La presente invención se refiere a unas composiciones de resina de policarbonato retardantes de llama novedosas.

5 Antecedentes

La resina de policarbonato posee una excelente resistencia mecánica, particularmente en lo que se refiere a la resistencia al impacto, las propiedades eléctricas y la claridad óptica, y es ampliamente utilizada en una variedad de campos, tales como maquinaria de automatización de oficinas, maquinaria eléctrica y electrónica, automóviles y arquitectura, entre otros. Los polímeros utilizados en campos tales como el de la maquinaria de automatización de oficinas y el de la maquinaria eléctrica y electrónica, se requiere que tengan una elevada retardancia a la llama. Típicamente, las resinas de policarbonato se vuelven retardantes de llama por medio de la incorporación de un retardante de llama y de un agente antigoteo, que evita el goteo de la resina fundida procedente de la resina de policarbonato en combustión.

La patente de EE.UU. N° 3.775.367 describe unas composiciones de policarbonato retardantes de llama que comprenden sales de metales alcalinos o tetraalquilamonio de ácidos perfluoroalquilsulfónicos. La patente de EE.UU. N° 5.449.710 describe unas composiciones de policarbonato retardantes de llama que comprenden sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos perfluoroalcanosulfónicos. La patente WO 03/042303 A describe unas composiciones de policarbonato retardantes de llama con politetrafluoroetileno y sales de sulfonatos perfluorados.

No obstante, sigue habiendo necesidad de compuestos que se puedan añadir, en bajos niveles, a las resinas de policarbonato, con el fin de hacerlas retardantes de llama. La presente invención proporciona unas sales sulfonadas no perfluoradas que comunican retardancia a la llama a las resinas de policarbonato.

Compendio

Una realización de esta invención se refiere a una composición de policarbonato retardante de llama, que comprende:

25 (A) al menos una resina de policarbonato aromático;

(B) al menos un agente antigoteo; y

(C) al menos una sal que tiene de fórmula M^+Q^- , en donde M^+ y Q^- son como se definen a continuación en la presente memoria. En una realización particular, la composición de policarbonato retardante de llama comprende aproximadamente 100 partes del componente (A), 0,01 a 5,0 partes del componente (B) y 0,001 a 2,0 partes del componente (C). Además, la composición de policarbonato retardante de llama opcionalmente puede comprender también uno o más aditivos, materiales de carga, o combinaciones de los mismos.

En otra realización de esta invención, el agente antigoteo puede ser el politetrafluoroetileno. En una realización adicional, se suministra el agente antigoteo como una mezcla o una combinación que comprende el componente (C).

35 Todavía otra realización de esta invención proporciona un método para preparar un artículo de policarbonato retardante de llama y unos artículos fabricados con el mismo. El método comprende:

(a) mezclar los componentes (A), (B) y (C), y los aditivos, materiales de carga y combinaciones de los mismos opcionales de la composición de resina de policarbonato, para formar una composición mixta;

(b) conformar en partículas la composición mixta;

40 (c) conformar en estado fundido las partículas de la etapa (b) en un artículo de policarbonato retardante de llama.

Descripción detallada

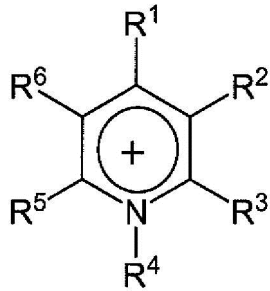
La presente invención se refiere a unas composiciones de resina de policarbonato retardantes de llama.

En una realización, la presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato retardante de llama que comprende los siguientes componentes:

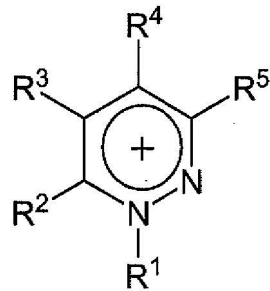
45 (A) al menos una resina de policarbonato aromático;

(B) al menos un agente antigoteo; y

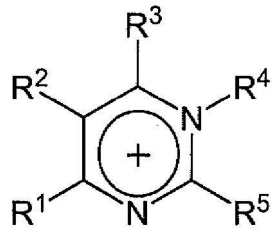
(C) al menos una sal que tiene de fórmula M^+Q^- , en donde M^+ es (1) un catión seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio y cesio, o (2) un catión seleccionado del grupo que consiste en los once cationes siguientes:



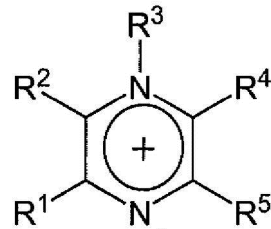
Piridinio



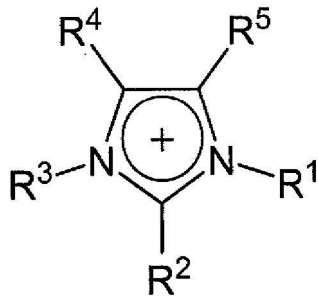
Piridazinio



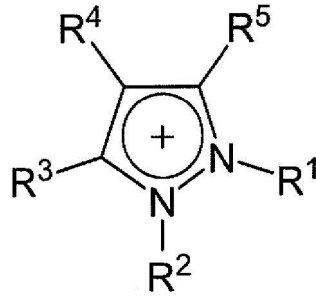
Pirimidinio



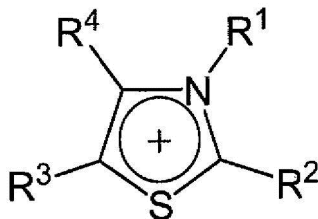
Pirazinio



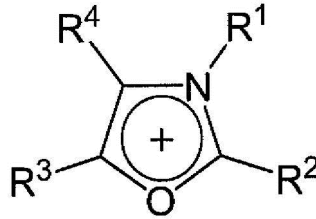
Imidazolio



Pirazolio



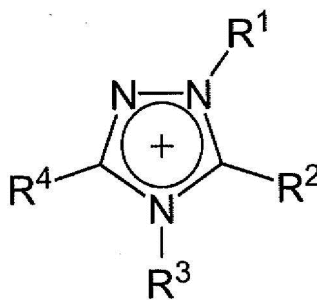
Tiazolio



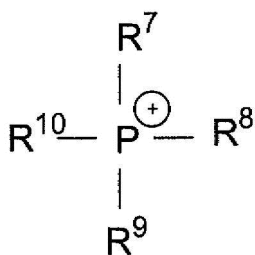
Oxazolio

5

10

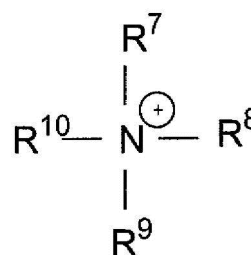


Triazolio



Fosfonio

y



Amonio

5 en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

(a) H;

(b) un átomo de halógeno;

10 (c) -CH₃, -C₂H₅, o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₂₅, preferiblemente de C₃ a C₂₀, de cadena lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH₂ y SH;

(d) -CH₃, -C₂H₅, o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₂₅, preferiblemente de C₃ a C₂₀, de cadena lineal, ramificada o cíclica que comprende uno a tres heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O, N, Si y S, y opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH₂ y SH;

15 (e) un grupo arilo de C₆ a C₂₅ no sustituido o un grupo heteroarilo de C₆ a C₂₅ no sustituido, que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y

20 (f) un grupo arilo de C₆ a C₂₅ sustituido o un grupo heteroarilo de C₆ a C₂₅ sustituido que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y en donde dicho grupo arilo sustituido o dicho grupo heteroarilo sustituido tiene uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en:

(1) -CH₃, -C₂H₅, o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₂₅, preferiblemente de C₃ a C₂₀, de cadena lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH₂ y SH,

(2) OH,

25 (3) NH₂, y

(4) SH;

R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

30 (g) -CH₃, -C₂H₅, o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₂₅, preferiblemente de cadena lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH₂ y SH;

(h) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{25} , preferiblemente de C_3 a C_{20} , de cadena lineal, ramificada o cíclica que comprende uno a tres heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O, N, Si y S, y opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH_2 y SH;

5 (i) un grupo arilo de C_6 a C_{25} no sustituido o un grupo heteroarilo de C_6 a C_{25} no sustituido que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y

(j) un grupo arilo de C_6 a C_{25} sustituido o un grupo heteroarilo de C_6 a C_{25} sustituido que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y en donde dicho grupo arilo sustituido o dicho grupo heteroarilo sustituido tiene uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en:

(1) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{25} , preferiblemente de C_3 a C_{20} , de cadena lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH_2 y SH,

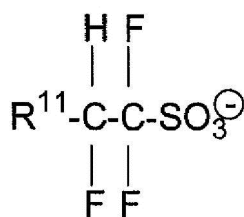
(2) OH,

15 (3) NH_2 , y

(4) SH; y en donde

opcionalmente al menos dos de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} pueden formar juntos un grupo alcanilo o alquenilo cíclico o bicíclico;

y en donde Q^- es un anión seleccionado del grupo que consiste en la Fórmula I y la Fórmula II:



20

Fórmula I

en donde:

R^{11} se selecciona del grupo que consiste en:

(1) un átomo de halógeno;

25 (2) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{15} , preferiblemente de C_3 a C_6 , de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

30 (3) $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ o un grupo alcoxi de C_3 a C_{15} , preferiblemente de C_3 a C_6 , de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

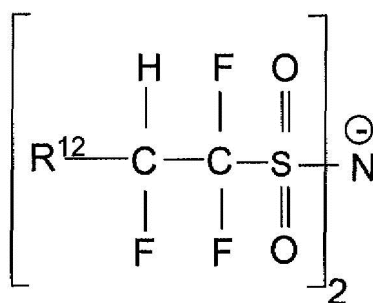
(4) un grupo fluoroalquilo de C_1 a C_{15} , preferiblemente de C_1 a C_6 , de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

(5) un grupo fluoroalcoxi de C_1 a C_{15} , preferiblemente de C_1 a C_6 , de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

35 (6) un grupo perfluoroalquilo de C_1 a C_{15} , preferiblemente de C_1 a C_6 , de cadena lineal o ramificada; y

(7) un grupo perfluoroalcoxi de C_1 a C_{15} , preferiblemente de C_1 a C_6 , de cadena lineal o ramificada;

y



Fórmula II

en donde:

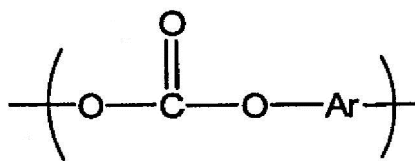
R¹² se selecciona del grupo que consiste en:

- 5 (1) un átomo de halógeno;
- (2) -CH₃, -C₂H₅ o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₁₅, preferiblemente de C₃ a C₆, de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
- 10 (3) -OCH₃, -OC₂H₅ o un grupo alcoxi de C₃ a C₁₅, preferiblemente de C₃ a C₆, de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
- (4) un grupo fluoroalquilo de C₁ a C₁₅, preferiblemente de C₁ a C₆, de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
- 15 (5) un grupo fluoroalcoxi de C₁ a C₁₅, preferiblemente de C₁ a C₆, de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
- (6) un grupo perfluoroalquilo de C₁ a C₁₅, preferiblemente de C₁ a C₆, de cadena lineal o ramificada; y
- (7) un grupo perfluoroalcoxi de C₁ a C₁₅, preferiblemente de C₁ a C₆, de cadena lineal o ramificada.

20 Según la presente invención, la composición de resina de policarbonato retardante de llama es una composición de resina de policarbonato que cumple con las exigencias de retardancia a la llama después de la elaboración de la composición. En Estados Unidos se puede determinar la retardancia a la llama de la composición compuesta utilizando unas muestras de ensayo preparadas a partir de la composición compuesta, como se describe en el método de ensayo de la norma UL-94 de Underwriter's Laboratories, Inc. (Northbrook, IL). Se prefiere que la composición compuesta tenga una clasificación V-0 según la norma UL-94.

25 La proporción en peso de los componentes (A), (B) y (C), en la composición de resina de policarbonato, es aproximadamente 100 partes del componente (A), 0,01 a 5,0 partes del componente (B) y 0,001 a 2,0 partes del componente (C). En una realización más específica, el componente (B) se añade a razón de 0,1 a 3,0 partes, y en una realización aún más específica, el componente (B) se añade a razón de 0,25 a 1,0 partes. En otra realización, el componente (C) se añade a razón de 0,01 a 1,0 partes, y en una realización aún más específico, el componente (C) se añade a razón de 0,1 a 0,5 partes. Cuando se utiliza más de una resina de policarbonato aromático, agente antigoteo o sal, los valores de las proporciones en peso representan el peso combinado de las resinas de policarbonato aromático, las sales o los agentes antigoteo individuales. A la composición de resina se le puede añadir componentes adicionales, tales como materiales de carga o pigmentos, como se describe más adelante. La cantidad de agente antigoteo, sal u otro componente añadido opcionalmente, que se añade al componente (A), depende de varios factores, tales como el coste de los componentes añadidos, la retardancia a la llama de los productos producidos a partir de la composición de resina de policarbonato, y las propiedades mecánicas y físicas de los productos producido a partir de la composición de resina de policarbonato, tales como la resistencia al impacto.

35 Las resinas de policarbonato aromático útiles para la presente invención comprenden el residuo divalente de fenoles dihidroxílicos unidos por medio de un enlace carbonato, y se representan mediante la fórmula:



en donde Ar es un grupo aromático divalente. Ar es preferiblemente un grupo aromático divalente representado por la fórmula: Ar¹-Y-Ar², en donde cada Ar¹ y Ar² representa independientemente un grupo aromático carbocíclico o heterocíclico divalente que tiene de 5 a 30 átomos de carbono, e Y representa un grupo alcano divalente que tiene de 1 a 30 átomos de carbono.

Como se utiliza aquí, el término "carbocíclico" significa que tiene, o que está relacionado con, o que se caracteriza por, un anillo compuesto de átomos de carbono. Como se utiliza aquí, el término "heterocíclico" significa que tiene o, que está relacionado con, o que se caracteriza por, un anillo de átomos de más de una clase; especialmente un anillo de átomos de carbono que contiene al menos un átomo que no es de carbono. Los "grupos aromáticos heterocíclicos" son grupos aromáticos que en el anillo tienen uno o más átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno o átomos de azufre.

Cada grupo aromático divalente Ar¹ y Ar² no está sustituido o está sustituido con al menos un sustituyente que no afecta a la reacción de polimerización. Los ejemplos de sustituyentes adecuados incluyen los átomos de halógeno, los grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, los grupos alcoxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, los grupos fenilo, los grupos fenoxi, los grupos vinilo, los grupos ciano, los grupos éster, los grupos amida y los grupos nitro.

Las resinas de policarbonato aromático adecuadas para esta invención, tales como la Lexan® HF1110, están disponibles comercialmente en suministradores tales como General Electric (Waterford, MA), o se pueden sintetizar mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Una descripción general de la preparación, el tratamiento y las propiedades de los policarbonatos se puede encontrar en Brunelle, D.J., "Polycarbonates" en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (quinta edición (2006), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, volumen 19, páginas 797-828). En la presente memoria se describe dos métodos para la preparación de resinas de policarbonato aromático; estos métodos están destinados a ser ilustrativos del procedimiento para la preparación de resinas de policarbonato aromático, y no incluyen todas las variaciones o modificaciones.

Según uno de los métodos, la resina de policarbonato aromático se puede preparar mediante una reacción de condensación en estado fundido, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 5.717.057, de la columna 1, línea 4, a la columna 45, línea 10, la patente de EE.UU. N° 5.606.007, de la columna 2, línea 63, a la columna 25, línea 23, y la patente de EE.UU. N° 5.319.066, de la columna 2, línea 5, a la columna 7, línea 22. Se puede producir un policarbonato adecuado y útil para la presente invención mediante la reacción catalizada por una base de un carbonato de diarilo y un fenol dihidroxílico. Para crear policarbonatos de diferentes propiedades se utilizan diversos carbonatos de diarilo y fenoles dihidroxílicos. Los ejemplos no limitativos de carbonatos de diarilo son el carbonato de difenilo (DPC), el carbonato de ditolilo, el carbonato de bis(clorofenilo), el carbonato de m-cresilo, el carbonato de dinaftilo, el carbonato de bis(difenilo), el carbonato de dietilo, el carbonato de dimetilo, el carbonato de dibutilo, el carbonato de dicitclohexilo y el carbonato de bis(metriilsalicilo). Los ejemplos no limitativos de fenoles dihidroxílicos son el 1,1-bis(4-hidroxifenil)metano; el 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (de aquí en adelante "bisfenol A" o "BPA"); el 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano; el 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano; el 1,1-bis(4-hidroxifenil)propano; el 1,1-bis(4-hidroxifenil)n-butano; el bis(4-hidroxifenil)fenilmetano; el 2,2-bis(4-hidroxi-1-metilfenil)propano; el 1,1-bis(4-hidroxi-t-butilfenil)propano; los bis(hidroxiaril)alcanos, tales como el 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano; el 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano; el 4,4'-bifenol; y los bis(hidroxiaril)cicloalcanos, tales como el 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano. Una combinación común utilizada en la producción industrial de policarbonato es la de DPC y BPA.

Las resinas de policarbonato aromático adecuadas para la presente invención también se pueden preparar mediante un procedimiento de interfase de fases. El procedimiento de interfase de fases para la síntesis de policarbonato es bien conocido y se describe, por ejemplo, en H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 33 y siguientes; Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, Nueva York 1965, cap. VIII, pág. 325; Dres. U, Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, vol. 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag, Munich, Viena 1992, pág. 118-145; y la patente de EE.UU. N° 5.235.026, de la columna 2, línea 65, a la columna 8, línea 8.

De acuerdo con este procedimiento, la fosgenación de una sal disódica de un bisfenol (o de una mezcla de varios bisfenoles), que se ha introducido inicialmente en una solución (o suspensión) acuosa alcalina, se lleva a cabo en presencia de un solvente orgánico inerte o de una mezcla de solventes que forma una segunda fase. Los oligocarbonatos formados, que están presentes principalmente en la fase orgánica, se someten a una condensación posterior con la ayuda de catalizadores adecuados, tales como, pero no limitados a ellas, las aminas terciarias y cuaternarias tales como la trietilamina y el cloruro de tetrametilamonio, para dar policarbonatos de elevado peso

molecular disueltos en la fase orgánica. Por último, se separa la fase orgánica y el policarbonato se aísla de la misma mediante métodos como los descritos en Morgan (*supra*).

Los policarbonatos adecuados para la presente invención también incluyen los policarbonatos de polidimetilsiloxano-co-BPA. La síntesis de estos policarbonatos se describe en la patente de EE.UU. N° 3.189.662, de la columna 1, línea 9, a la columna 6, línea 7, y en la patente de EE.UU. N° 3.419.634, de la columna 1, línea 24, a la columna 15, línea 22. El polidimetilsiloxano está presente en el policarbonato de polidimetilsiloxano-co-BPA en aproximadamente al menos 1,0 por ciento en peso, en base al peso combinado del dimetilsiloxano más el BPA. Estos polímeros difieren de los descritos anteriormente en que tienen unas temperaturas de transición vítrea muy bajas, aunque mantienen una excelente estabilidad térmica y tienen unas buenas propiedades de resistencia a la intemperie. En Brunelle, D.J. (*supra*) se describen unos métodos adicionales de preparación.

Los policarbonatos adecuados para la presente invención también incluyen mezclas de policarbonatos con uno o más poliimididas, polieterimididas, poliamidas, policetonas, poliésteres, éteres de polifenilo, poliestirenos, estirenos de acrilonitrilo, estirenos de butadieno acrilonitrilo, polietilenos, polipropilenos y poli(metacrilato de metilo).

En la composición de resina de policarbonato de la invención se puede utilizar cualquier componente (B) de agente antigoteo adecuado. Los agentes antigoteo se pueden suministrar, por ejemplo, en forma de polvos finamente molidos. Un agente antigoteo típico es el micropolvo de politetrafluoroetileno (p-TFE) (disponible comercialmente en E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE). En una realización, el al menos un agente antigoteo se puede suministrar como parte de una mezcla o combinación que comprende el al menos un agente antigoteo con la al menos una sal (componente (C)). El agente antigoteo se puede suministrar a la mezcla o combinación en forma de polvo o dispersión. Por ejemplo, el p-TFE se puede suministrar a la mezcla o combinación en forma de micropolvo o dispersión con el componente (C), en donde el componente C es una sal de litio, sodio, potasio o cesio de 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato o 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato. Más específicamente, el componente C puede ser 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de potasio o 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de potasio.

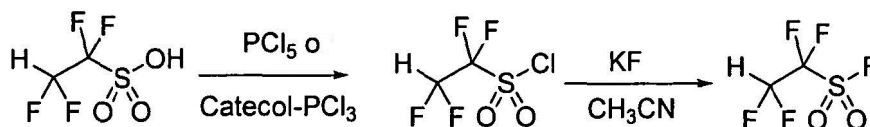
En las realizaciones preferidas de la invención, el componente (C) comprende un anión (Q⁻) seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 2-cloro-1,1,2-trifluoroetanosulfonato; 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato; 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometoxi)etanosulfonato; 1,1,2-trifluoro-2-(pentafluoroetoxi)etanosulfonato; 2-(1,2,2,2-tetrafluoroetoxi)-1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)-1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-yodoetoxi)-1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi)etanosulfonato; N,N-bis(1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonil)imida; y N,N-bis(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonil)imida.

De este modo, en una realización, la al menos una sal útil como componente (C) comprende un catión seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, cesio, piridinio, piridazinio, pirimidinio, pirazinio, imidazolio, pirazolio, tiazolio, oxazolio, triazolio, fosfonio y amonio, como se definen en todas las realizaciones anteriores; y un anión seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 2-cloro-1,1,2-trifluoroetanosulfonato; 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato; 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometoxi)etanosulfonato; 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato; 2-(1,2,2,2-tetrafluoroetoxi)-1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)-1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-yodoetoxi)-1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato; 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi)etanosulfonato; N,N-bis(1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonil)imida; y N,N-bis(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonil)imida.

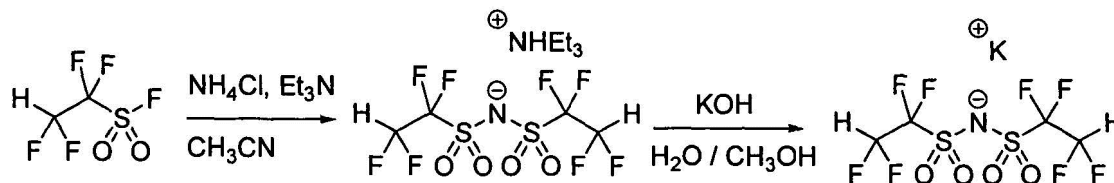
En otra realización, la al menos una sal útil como componente (C) se selecciona del grupo que consiste en 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-butil-metilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-hexil-3-metilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-dodecil-3-metilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-hexadecil-3-metilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-octadecil-3-metilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de N-(1,1,2,2-tetrafluoroetil)propilimidazol, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de N-(1,1,2,2-tetrafluoroetil)etilperfluorohexilimidazol, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometoxi)etanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio, 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato de tetradecil(tri-*n*-hexil)fosfonio, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de tetradecil(tri-*n*-butil)fosfonio, 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometoxi)etanosulfonato de tetradecil(tri-*n*-hexil)fosfonio, 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(pentafluoroetoxi)sulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroocetil)-trioctilfosfonio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroocetil)imidazolio, 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato de tetra-*n*-butilfosfonio, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de potasio, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de potasio y 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato de potasio.

Las fuentes de cationes (M⁺) útiles para el componente (C) están disponibles comercialmente o se pueden sintetizar mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. Los aniones de fluoroalquilsulfonato de la Fórmula I se pueden sintetizar a partir de olefinas terminales perfluoradas o éteres de vinilo perfluorados, generalmente de acuerdo con los métodos descritos en la solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/0276670, del párrafo 14 al párrafo 65, y en la solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/0276671, del párrafo 12 al párrafo 88; en una realización, se

utiliza como tampón el sulfito y el bisulfito de potasio, y en otra realización, la reacción se lleva a cabo en ausencia de un iniciador radical. Los métodos de aislamiento preferidos incluyen la liofilización o el secado por pulverización, para aislar el 1,1,2-tetrafluoroetanosulfonato y el 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato, en bruto, productos de la mezcla de reacción acuosa, utilizando acetona para extraer las sales en bruto del 1,1,2-tetrafluoroetanosulfonato y el 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato, y cristalizar el 1,1,2-trifluoro-2-(trifluorometoxi)etanosulfonato y el 1,1,2-trifluoro-2-(pentafluoroetoxi)etanosulfonato mediante el enfriamiento de la mezcla de reacción. Las bis(fluoroalquilsulfonyl)imidias de la Fórmula II se pueden sintetizar como se describe para la síntesis de compuestos de sales de bis(perfluoroalquilsulfonyl)imida, tales como $(R_fSO_2)_2N(-)M(+)$ (véase la patente de EE.UU. N° 5.847.616; DesMarteau, D. and Hu, L.Q. (Inorg. Chem. (1993), 32, 5.007-5.010); la patente de EE.UU. N° 6.252.111; Caporiccio, G. et al. (J. Fluor. Chem. (2004), 125, 243-252); y la patente de EE.UU. N° 6.399.821). Por ejemplo, el ácido 1,1,2-tetrafluoroetanosulfónico se convierte en primer lugar en el correspondiente cloruro de sulfonyl mediante su reacción con un reactivo de cloración adecuado, tal como el PCl_5 o el catecol- PCl_3 , como se describe en la patente de EE.UU. N° 2.403.207 y en la solicitud de patente europea EP47946. El cloro se puede sustituir por flúor utilizando fluoruro de potasio en un solvente orgánico, tal como el acetonitrilo, para producir el fluoruro de sulfonyl.



El fluoruro de sulfonyl se recupera, y para fabricar la bis(fluoroalquilsulfonyl)imida se pueden enlazar dos moléculas de fluoruro de sulfonyl como se describe en Lyapkalo, I.M. (Tetrahedron (2006) 62, 3.137-3.145). De acuerdo con este procedimiento, para convertir el fluoruro de sulfonyl en la sal de trietilamonio ($NHEt_3$) de la bis(fluoroalquilsulfonyl)imida, se utiliza cloruro de amonio y trietilamina (Et_3N) en un solvente orgánico, tal como acetonitrilo. La sal de potasio se obtiene luego mediante un tratamiento adicional con hidróxido de potasio en metanol acuoso.



Además de los componentes (A), (B) y (C), la composición de resina de policarbonato de la presente invención también puede comprender, opcionalmente, uno o más aditivos, materiales de carga, o combinaciones de los mismos, siempre que estos componentes adicionales no disminuyan la estabilidad térmica o la estabilidad fotoquímica a un nivel que no sea deseable, o siempre que no disminuyan la retardancia a la llama del policarbonato a un nivel que sea indeseable o que ya no cumpla las exigencias de retardancia a la llama. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a ellos, antioxidantes tales como los fenoles estéricamente impedidos, los ésteres de ácido fosforoso, los ésteres de ácido fosfórico y las aminas; absorbentes de ultravioleta, tales como los benzotriazoles y las benzofenonas; estabilizantes a la luz, tales como las aminas estéricamente impedidas; lubricantes internos, tales como los ésteres de ácido carboxílico alifático, las parafinas, el aceite de silicona y la cera de polietileno; y retardantes de llama o adyuvantes retardantes de llama; agentes de desmoldeo, tales como el pentaeritritol o el glicerol; agentes antiestáticos; agentes colorantes; y las combinaciones de los mismos.

Las resinas de policarbonato aromático se pueden combinar con al menos un material de carga como se conoce en la técnica. Los ejemplos de materiales de carga incluyen triquita de titanato de potasio, fibra mineral tal como lana de roca, fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra metálica tal como fibra de acero inoxidable, triquita de borato de aluminio, triquita de nitrato de silicio, fibra de boro, triquita de óxido de cinc en forma de tetrápodo, talco, arcilla, mica, margarita, papel de aluminio, alúmina, escama de vidrio, perlas de vidrio, balón de vidrio, negro de carbón, grafito, carbonato de calcio, sulfato de calcio, silicato de calcio, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, óxido de cinc, sílice, amianto, polvo de cuarzo, y las combinaciones de los mismos. La superficie de los materiales de carga se puede tratar mediante métodos físicos o químicos, con el fin de mejorar la unión interfacial y reforzar las propiedades mecánicas. La unión interfacial se refiere a la unión por la que las superficies de dos cuerpos, en contacto entre sí, se mantienen unidas mediante fuerzas intermoleculares. Los materiales de carga pueden ser tratados, por ejemplo, con agentes de acoplamiento a base de silano, ácidos grasos superiores, sales metálicas de ácidos grasos, ácidos orgánicos insaturados, titanatos orgánicos, ácidos de resina, polietilenglicoles o fluidos de polimetilhidrogenosiloxano del tipo $Me_3Si-O-[SiOme_2]_m-[SiOmeH]_n-SiMe_3$, en donde Me es el grupo metilo, m puede variar entre 0-100 y n puede variar entre 1-50. Lo más preferiblemente m es 0 y n es aproximadamente 50.

El al menos un material de carga se usa generalmente a razón de 1 a 70 partes en peso (con relación a 100 partes de la al menos una resina de policarbonato aromático). Cuando se utiliza más de un material de carga, el valor de la proporción en peso representa el peso combinado de los materiales de carga individuales. En una realización más

específica, el al menos un material de carga se utiliza a razón de 2 a 40 partes en peso (con relación a 100 partes de la al menos una resina de policarbonato aromático).

La presente invención también se refiere a un método para la preparación de artículos de policarbonato retardantes de llama. Según el método, los artículos de policarbonato retardantes de llama se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende:

- (a) mezclar los componentes (A), (B) y (C), y los aditivos, materiales de carga y combinaciones de los mismos opcionales de la composición de resina de policarbonato como se definió anteriormente;
- (b) conformar en partículas la composición mixta;
- (c) conformar en estado fundido las partículas de la etapa (b) en un artículo de policarbonato retardante de llama.

Más específicamente, los componentes de la composición de resina de policarbonato se pueden mezclar mediante la combinación o el amasado de los componentes de la composición utilizando cualquier operación de tratamiento conocida por los expertos en la técnica. Para una descripción del tratamiento de los policarbonatos, véase, por ejemplo, Brunelle, D.J., "Polycarbonates" en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (quinta edición (2006), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, volumen 19, páginas 797-828). La combinación o el amasado puede llevarse a cabo, por ejemplo, utilizando un mezclador Banbury, una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo, una extrusora multihusillo, o similar. La combinación se lleva a cabo típicamente a una temperatura de aproximadamente 240 grados centígrados a aproximadamente 300 grados centígrados. Los componentes (B), (C), y los aditivos o materiales de carga opcionales se pueden añadir junto con la al menos una resina de policarbonato aromático. Alternativamente, estos componentes se pueden añadir en uno o más puntos aguas abajo en la extrusora, por ejemplo. La adición de los componentes aguas abajo puede disminuir el desgaste de los sólidos, tales como los materiales de carga, y/o mejorar la dispersión, y/o disminuir el historial térmico de los componentes relativamente térmicamente inestables, y/o disminuir las pérdidas por evaporación de los componentes volátiles. Después de que se mezclan los componentes, estos se pueden conformar o cortar en gránulos u otras partículas adecuadas para alimentar a una máquina de conformación de la masa fundida. Para conformar los artículos deseados, la conformación de la masa fundida se puede llevar a cabo mediante los métodos habituales para los termoplásticos, tales como el moldeo por inyección, el moldeo por soplado, el moldeo por extrusión, el moldeo por compresión, el moldeo por calandrado, el moldeo por rotación y similares.

Se espera que los artículos conformados que comprenden las composiciones de resina de policarbonato de la presente invención encuentren utilidad en muchas aplicaciones donde actualmente se utiliza el policarbonato. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a ellos, acristalamientos y laminados; componentes de automóviles; utensilios, tales como artículos y herramientas electromecánicas para el hogar; envases, tales como botellas de agua reutilizables y botellas de leche reutilizables; componentes eléctricos, electrónicos y técnicos; artículos relacionados con la asistencia médica o sanitaria; y artículos de ocio o seguridad. Los ejemplos de aplicaciones de acristalamientos y laminados incluyen, pero no se limitan a ellos, ventanas para aviones, trenes y escuelas; y cabinas para aeronaves de alta velocidad. Tales productos pueden ser laminados, por ejemplo, con una capa interior suave. Los ejemplos de componentes de automóvil incluyen, pero no se limitan a ellos, conjuntos de faros, paneles interiores de instrumentos, parachoques y acristalamientos de ventanas de automóvil. Los ejemplos de componentes eléctricos, electrónicos y técnicos incluyen, pero no se limitan a ellos, conectores eléctricos, dispositivos para la red telefónica, cajas de tomas de corriente, carcasas de ordenadores y carcasas de máquinas de oficina, paneles de instrumentos, interruptores de membrana y materiales aislantes. Los ejemplos de artículos de ocio y seguridad incluyen, pero no se limitan a ellos, cascos de protección (por ejemplo, cascos de deporte, cascos de motocicleta y cascos de seguridad para bomberos y trabajadores de la construcción) y artículos para los ojos (por ejemplo, gafas protectoras, gafas de seguridad, protecciones laterales de seguridad, anteojos y máscaras). Las composiciones de resina son particularmente útiles en aquellas aplicaciones que requieren materiales retardantes de llama, tales como maquinaria de automatización de oficinas y maquinaria eléctrica y electrónica.

La inflamabilidad de la composición de resina de policarbonato se puede determinar utilizando métodos adecuados. Por ejemplo, se pueden utilizar unos métodos que sean apropiados para el país en el que se utilizará el policarbonato. En Estados Unidos los policarbonatos retardantes de llama de la invención pueden estar obligados a cumplir las normas de Underwriter's Laboratory, particularmente la norma UL-94 (Underwriters Laboratories, Inc., Northbrook, IL). Los ensayos de materiales según la norma UL-94 están basados en su capacidad para resistir la combustión ante la aplicación repetida de una llama, así como en la resistencia de los materiales al goteo con la posterior ignición de una fuente combustible (algodón) a causa de las gotas resultantes. Las muestras de ensayo se montan en una cámara y se prenden durante 10 segundos. Si la muestra se apaga, se registra el tiempo de permanencia de la llama y la muestra se vuelve a prender durante 10 segundos. Los materiales se clasifican luego en base al tiempo de permanencia de la llama y de la ignición del algodón provocada por las gotas en combustión. Las clases más ampliamente aceptadas son la V-0, V-1 y V-2. La clase V-1 considera un tiempo de permanencia de la llama más largo que la V-0, mientras que la V-2 tiene el mismo tiempo de permanencia de la llama que la V-1, pero considera la ignición del algodón. Para la presente invención, para la V-0 se utilizó un tiempo de permanencia de la llama <10 segundos, y para la V-1 y V-2 se utilizó un tiempo de permanencia de la llama <30 segundos.

En los siguientes ejemplos, se describe con más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos comparativos y a los ejemplos, sin embargo no se ha de interpretar que la invención se limita a los mismos.

Materiales y métodos generales

Se utilizaron las siguientes abreviaturas:

- 5 Grados centígrados son "°C" o "grados C"; gramo(s) son "g"; "h" es hora; humedad relativa es "RH"; milímetro es "mm"; resonancia magnética nuclear es "RMN", y calorimetría diferencial de barrido es "DSC".

En la solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/027.661, ejemplos 2, 4 y 5, se describe la síntesis del 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de potasio (HFPS-K) y del 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de potasio (TFES-K).

Síntesis del 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de tetra-*n*-butilfosfonio (TBP-HFPS):

- 10 Agua desionizada (2.800 ml) y 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de potasio (HFPS-K, 551,2 g) se añadieron a un matraz erlenmeyer de 4 litros. El contenido del matraz se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta que se disolvió el HFPS-K, para producir una solución incolora transparente. A esta solución se le añadió un 75% en peso de una solución acuosa de bromuro de tetra-*n*-butilfosfonio (Cyphos® 443W, Cytec Canada Inc., 923,0 g). Se formó una gran cantidad de precipitado de color blanco en forma de escamas, y esta mezcla se dejó en agitación durante 8 h a temperatura ambiente. El producto precipitado de color blanco se aisló mediante filtración por succión. 15 Luego, el producto en bruto se agitó magnéticamente con 1.000 ml de carbonato de sodio saturado, durante 30 min., para eliminar cualquier impureza ácida. Se aisló de nuevo el producto mediante filtración por succión. Se lavó posteriormente el producto con 3 porciones de 1.000 ml cada una de agua desionizada para eliminar cualquier carbonato residual. Se aisló este material mediante filtración por succión y luego se secó a vacío [70°C, 13.332 Pa (100 torr), 18 h] por encima de su punto de fusión para eliminar el agua. El producto se dejó enfriar y solidificar en una estufa bajo una corriente de purga de gas nitrógeno. La torta de producto sólido se retiró de la estufa y se hizo pasar a través de un tamiz con una malla número 14 (1,4 mm) para dar un sólido de fluencia suave (893 g, rendimiento 89%).

^{19}F RMN (CD_2Cl_2) δ -74,9 (m, 3F); -115,3, -122,8 (ABq, $J = 264$ Hz, 2F); -210,1 (dm, 1F).

- 25 ^1H RMN (CD_2Cl_2) δ 1,0 (t, $J = 7,3$ Hz, 12H); 1,5 (m, 16H); 2,2 (m, 8H); 5,4 (dm, $J_{\text{FH}} = 54$ Hz, 1 H).

% de agua mediante titulación Karl-Fisher: 671 ppm.

Punto de fusión (DSC): 74°C.

Análisis elemental para $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{O}_3\text{PS}$: Calculado: % C, 46,5; H, 7,6; N, 0,0.

Resultados experimentales: % C, 46,9; H, 8,0; N, <0,1.

- 30 *Síntesis del 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato de potasio (TPES-K):*

En la solicitud de patente de EE.UU. N° 2006/0276671 se ha descrito la síntesis del TFES-K. Un recipiente de reacción de Hastelloy® C276 de 3,79 litros (1 galón) se cargó con una solución de sulfito de potasio hidratado (88 g, 0,56 mol), metabisulfito de potasio (340 g, 1,53 mol) y agua desionizada (2.000 ml). El recipiente se enfrió a 7 grados C, se hizo el vacío a 0,05 MPa, y se purgó con nitrógeno. El ciclo de creación de vacío/purgado se repitió dos veces más. Luego se añadió al recipiente perfluoro(etil vinil éter) (PEVE, 600 g, 2,78 mol), y se calentó a 125 grados C, momento en el que la presión interior era de 2,31 MPa. Se mantuvo la temperatura de reacción en 125 grados C durante 10 h. Se redujo la presión a 0,26 MPa, momento en el que el recipiente se puso en contacto con la atmósfera y se enfrió a 25 grados C. El producto de reacción crudo era un precipitado cristalino de color blanco con una capa acuosa incolora (pH = 7) por encima de él.

- 40 El espectro de RMN de ^{19}F del sólido blanco mostró el producto deseado puro, mientras que el espectro de la capa acuosa mostró una cantidad pequeña, pero detectable, de impurezas fluoradas. El isómero deseado era menos soluble en agua, por lo que precipitó en forma isoméricamente pura.

- 45 La suspensión de producto se filtró por succión a través de un embudo de vidrio fritado, y la torta húmeda se secó en una estufa de vacío (60 grados C, 0,01 MPa) durante 48 h. El producto que se obtuvo tenía forma de cristales de color blanquecino (904 g, rendimiento 97%).

^{19}F RMN (D_2O) δ -86,5 (s, 3F); -89,2, -91,3 (banda S ("Subsplit") ABq, $J_{\text{FF}} = 147$ Hz, 2F);

-119,3, -121,2 (banda S ("Subsplit") ABq, $J_{\text{FF}} = 258$ Hz, 2F); -144,3 (dm, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 1 F).

^1H RMN (D_2O) δ 6,7 (dm, $J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 1 H).

Pf (DSC) 263 grados C.

Cálculo analítico para $C_4HO_4F_8SK$: C, 14,3: H, 0,3.

Resultados experimentales: C, 14,1: H, 0,3.

TGA (aire): 10% en peso de pérdida a 359 grados C, 50% en peso de pérdida a 367 grados C. TGA (N_2): 10% en peso de pérdida a 362 grados C, 50% en peso de pérdida a 374 grados C.

- 5 Para la síntesis del TFES-Na se puede utilizar un procedimiento similar, utilizando cantidades molares equivalentes a las descritas anteriormente para el potasio.

Síntesis del 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-TFES):

- 10 Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (60,0 g) y acetona seca de alta pureza (>99,5%, 300 ml) se mezclaron en un matraz de 1 litro y se calentaron a reflujo con agitación magnética hasta que el material sólido se disolvió completamente. En un matraz de 1 litro diferente, se disolvió 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de potasio (TFES-K, 75,6 g) en acetona seca de alta pureza (500 ml) a temperatura ambiente. Estas dos soluciones se mezclaron a temperatura ambiente y se las dejó en agitación magnética durante 2 h bajo una presión positiva de nitrógeno. Se detuvo la agitación y se dejó que sedimentara el KCl precipitado, y luego se retiró mediante filtración por succión a través de un embudo de vidrio fritado con una almohadilla de celite. La acetona se eliminó a vacío para dar un aceite
- 15 amarillo. El aceite se purificó posteriormente mediante dilución con acetona de alta pureza (100 ml) y se agitó con carbón decolorante (5 g). De nuevo se filtró por succión la mezcla y se eliminó a vacío la acetona, para dar un aceite incoloro. Este se secó posteriormente a 4 Pa y 25 grados C, durante 6 horas, para proporcionar 83,6 g de producto.

^{19}F RMN ($DMSO-d_6$) δ -124,7 (dt, $J = 6$ Hz, $J = 8$ Hz, 2F); -136,8 (dt, $J = 53$ Hz, 2F).

- 20 1H RMN ($DMSO-d_6$) δ 0,9 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 1,3 (m, 2H); 1,8 (m, 2H); 3,9 (s, 3H); 4,2 (t, $J = 7$ Hz, 2H); 6,3 (dt, $J = 53$ Hz, $J = 6$ Hz, 1 H); 7,4 (s, 1 H); 7,5 (s, 1H); 8,7 (s, 1 H).

% de agua mediante titulación de Karl-Fisher: 0,14%.

Cálculo analítico para $C_9H_{12}F_6N_2O_3S$: C, 37,6: H, 4,7: N, 8,8.

Resultados experimentales: C, 37,6: H, 4,6: N, 8,7.

TGA (aire): 10% en peso de pérdida a 380 grados C, 50% en peso de pérdida a 420 grados C.

- 25 TGA (N_2): 10% en peso de pérdida a 375 grados C, 50% en peso de pérdida a 422 grados C.

Síntesis de las sales de litio y cesio de los alquilsulfonatos fluorados:

- 30 Tal como se enseña en la solicitud de patente de EE.UU. 2006/0276671, las sales de potasio y sodio de los alquilsulfonatos fluorados, ya sean purificadas o como mezclas de reacción secas en bruto, se pueden convertir en sus ácidos anhídros. Luego, estos ácidos se pueden dejar reaccionar con carbonato de litio o cesio en un solvente orgánico, tal como el metanol, para dar, con un alto rendimiento, la correspondiente sal de alquilsulfonato fluorado de litio o cesio. El producto de sal de litio o cesio se puede aislar mediante la eliminación por filtración del exceso de sal de carbonato insoluble, en primer lugar, y luego la retirada del solvente orgánico mediante destilación a vacío. Se debe tener la precaución de mantener anhidro el sistema con la sal de litio, ya que típicamente las sales de litio son sumamente higroscópicas.

- 35 *Síntesis de 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de litio (TFES-Li) a partir de ácido 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfónico (TFESA):*

- 40 A un vial de 20 ml se añadieron ácido 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfónico (10,05 g, 0,055 mol) y metanol seco (10 ml; EMD Chemicals Inc., Gibbstown, NJ). La solución se enfrió a 0°C con agitación magnética, en un baño de hielo, bajo una atmósfera de nitrógeno. En un matraz aparte, se mezcló carbonato de litio (0,95 g, 0,026 mol; Aldrich, St. Louis, MO) con metanol seco (10 ml) y se agitó magnéticamente en un baño de hielo bajo una atmósfera de nitrógeno hasta que también alcanzó los 0°C. Entonces, a la mezcla de carbonato se le añadió lentamente la solución de TFESA, generándose una gran cantidad de CO_2 gaseoso. Una vez que se completó la adición y el desprendimiento de gas se detuvo, se eliminó a vacío el metanol en un evaporador rotativo. El matraz se calentó a vacío a 80°C, durante 3 horas, para eliminar el agua que se había formado durante la reacción. Se aisló y se caracterizó un
- 45 producto pulverulento blanco (TFES-Li, 8,7 g, rendimiento 84%).

% de agua mediante titulación de Karl-Fisher: 0,27% en peso.

Análisis elemental para $C_2H_1F_4LiO_3S$: Calculado: % C, 12,78: H, 0,54.

Resultados experimentales: % C, 12,53: H, 0,74.

Síntesis de nonafluorobutananosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-NONA):

El BMIM-NONA se puede sintetizar como se describe en S.K. Quek, et al. (Tetrahedron (2006) 62: 3.137-3.145).

*Síntesis de 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de tetradecil(tri-*n*-butil)fosfonio ([4.4.4.14]P-TFES):*

En un matraz de 1.000 ml, 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato de potasio (TFESK, 85,2 g, 0,39 mol) y agua desionizada (150 ml) se agitaron magnéticamente a 25°C hasta que se disolvió el material sólido. En un matraz de 500 ml aparte, cloruro de tetradecil(tri-*n*-butil)fosfonio (168 g, 0,39 mol Cyphos® IL 167; Cytec (West Paterson, NJ se fundió mediante calentamiento a 50°C)), en primer lugar, y luego se añadió a la solución de TFESK para producir un precipitado oleoso. El matraz se agitó a 25°C durante otras 19 h para permitir la precipitación completa del producto.

Se añadió cloroformo (500 ml; Aldrich) a la mezcla, que se agitó durante otros 30 min. Se separó y se apartó la capa de cloroformo que contenía el producto. La capa acuosa se extrajo con cloroformo (5 lavados x 20 ml) y estas alícuotas se combinaron con la capa de cloroformo original. La solución de cloroformo compuesto se lavó con una solución acuosa saturada de carbonato de sodio (5 lavados x 20 ml; Aldrich), seguido por unos lavados con agua desionizada (5 lavados x 20 ml) hasta que el agua de lavado final tenía un pH = 8.

La solución se secó sobre sulfato de magnesio anhidro (Aldrich), momento en el que se añadieron 10 g de carbón decolorante, para eliminar las impurezas coloreadas. Se agitó esta solución durante otros 30 minutos, antes de ser filtrada a través de una columna de 15,24 cm (6 inch) rellena con celite/columna de alúmina básica, para eliminar el carbono. Se secó de nuevo la solución sobre sulfato de magnesio anhidro (Aldrich) y se concentró en un evaporador rotativo y luego se secó adicionalmente (60 millorr, 25°C, 8 h) para dar el [4.4.4.14]P-TFES producto en forma de un aceite de color amarillo claro (173 g, rendimiento 77%).

^{19}F RMN (CDCl_3) δ -124,3 (dt, $^3J_{\text{FH}} = 6$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 8$ Hz, 2F); -136,0 (dt, $^2J_{\text{FH}} = 53$ Hz, 2F).

^1H RMN (CDCl_3) δ 0,8 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H); 1,0 (t, $J = 7,0$ Hz, 9H); 1,3 (br s, 20H); 1,5 (m, 16H); 2,2 (m, 8H); 6,2 (tt, $^2J_{\text{FH}} = 53$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 6$ Hz, 1 H).

% de agua mediante titulación de Karl-Fisher: 594 ppm.

Ejemplo 1. Retardancia a la llama de la resina de policarbonato (Ejemplo Comparativo)

Una resina de policarbonato (1.484,5 g; comercializada bajo el nombre comercial Lexan® HF-1110 (General Electric Co., Pittsfield, MA)) se puso en un mezclador V-Cone equipado con una barra de intensificador (Patterson Kelly, East Stroudsburg, PA). La resina se recubrió con 4 g de polidimetilsiloxano DC-200-60M (Dow Corning, Midland, MI). Después de permitir que el revestimiento se adhiriera a la resina durante 5 minutos, los gránulos de policarbonato recubiertos se alimentaron a una extrusora de doble husillo de 30 mm (Werner-Pfleiderer, Coperion, Ramsey, NJ) a 275°C. El policarbonato compuesto se moldeó por inyección en una máquina de moldeo por inyección de 42,52 g (1,5 ounce) Arburg (Newington, CT) equipada con un molde de barra flexible con un solo orificio de inyección de aproximadamente 1,59 mm (1/16 inch) de ASTM (ASTM International, West Conshohocken, PA). Las muestras se almacenaron en una habitación a 22°C y 50% de humedad relativa, durante un mínimo de 1 día antes del ensayo de retardancia a la llama.

Todas las muestras se ensayaron de acuerdo con el procedimiento de ensayo de retardancia a la llama de la norma UL-94 (Underwriters Laboratories, Inc., Northbrook, IL). Las muestras de ensayo se ensayaron en posición vertical. La llama regulada se colocó sobre una muestra de ensayo durante 10 segundos, y el tiempo medido hasta que la llama se auto extinguió se registró como t1. Se puso de nuevo la llama durante 10 segundos sobre la barra de muestras de ensayo y se retiró, y el segundo tiempo de combustión se registró como t2. También se anotó la presencia de gotas en combustión. Cuando se retiró la llama no se observó permanencia de la llama en ninguna muestra de ensayo. En la Tabla 1 se muestran los criterios utilizados para clasificar las muestras como V-0, V-1 o V-2, en donde t1 y t2 se expresan en segundos. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Tabla 1. Criterios utilizados para clasificar las muestras como V-0, V-1 y V-2.

Los tiempos para V-0, V-1 y V-2 se expresan en segundos.

Criterio	V-0	V-1	V-2
Tiempo de permanencia de la llama para cada probeta individual t1 o t2.	<10	<30	<30
Tiempo total de permanencia de la llama para cualquier conjunto de condiciones (t1 más t2 para 5 probetas).	<50	<250	<250
Indicador de algodón inflamado por partículas o gotas en combustión.	No	No	Si

Ejemplo 2. Retardancia a la llama de la resina de policarbonato más un agente antigoteo (Ejemplo Comparativo).

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, sin embargo se añadió el agente antigoteo politetrafluoroetileno (p-TFE) (7 g; P1.400, E.I. DuPont, Wilmington DE). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos 3-6. Retardancia a la llama de la resina de policarbonato más una sal.

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que, como se indica, además del p-TFE se añadieron 4,5 g de una sal. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Tabla 2. Ensayo de la retardancia a la llama del policarbonato con o sin un agente antigoteo y/o una sal.

Todos los valores de la Tabla 2 son la media de 5 medidas.					
Abreviaturas: TBP-HFPS, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de n-butilfosfonio; HFPS-K, 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato de potasio; TPES-K, 1,1,2-trifluoro-2-(perfluoroetoxi)etanosulfonato de potasio; BMIM-TFES, 1,1,2,2 tetrafluoroetanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio.					
Ejemplo número	Muestra	t1	t2	Goteo de llama	Clasificación
1	Resina	9,5	3,2	Si	V-2
2	p-TFE	7,5	2,4	Si	V-2
3	TBP-HFPS	1,0	2,4	No	V-0
4	HFPS-K	2,4	9,0	No	V-0
5	TPES-K	4,3	2,4	No	V-0
6	BMIM-TFES	0,9	0,8	No	V-0

5 *Ejemplos 7-14. Retardancia a la llama de la resina de policarbonato más una sal.*

Se elaboraron unas muestras (probetas) de policarbonato como se describe en el Ejemplo 1 utilizando 3.000 ppm de una sal, como se indica en la siguiente Tabla 3, y 5.000 ppm de micropolvo de p-TFE. El policarbonato compuesto se moldeó después en forma de barras como se describe en el Ejemplo 1. Las muestras de ensayo se ensayaron de acuerdo con la norma UL-94 como se describió previamente. En la Tabla 3 se muestran los resultados.

10

Tabla 3. Ensayo de retardancia a la llama del policarbonato.

Ejemplo número	Muestra	t1	t2
7	Resina + p-TFE solo	13,5	23,0
8	TFES-K	1,1	2,0
9	BMIM-TFES	1,5	1,5
10	BMIM-NONA	1,0	1,0
11	TBP-TFES	4,3	1,0
12	BMIM-TFES	4,0	1,5
13	[4.4.4.14]P-TFES	3,0	1,0
14	BMIM-NONA	2,0	1,0

Ejemplos 15-20. Efecto de la concentración de sal sobre la retardancia a la llama de las muestras de policarbonato.

Se determinó el efecto de la concentración de sal sobre la retardancia a la llama. Se elaboraron unas muestras (probetas) de policarbonato con 5.000 ppm de micropolvo de p-TFE, como se describe en los Ejemplos 7-14, utilizando como sal BMIM-TFES o TFES-K a las concentraciones indicadas en la siguiente Tabla 4. El policarbonato compuesto se moldeó después en forma de barras como se describe en el Ejemplo 1. Las muestras de ensayo se ensayaron de acuerdo con norma UL-94 como se describió previamente. En la Tabla 4 se muestran los resultados.

15

Tabla 4. Ensayo de retardancia a la llama del policarbonato.

Ejemplo número	Muestra	Concentración de sal (ppm)	t1	t2
15	BMIM-TFES	3.000	1,0	0,6
16	BMIM-TFES	1.500	0,8	0,0

ES 2 529 695 T3

Ejemplo número	Muestra	Concentración de sal (ppm)	t1	t2
17	BMIM-TFES	750	0,4	0,2
18	TFES-K	3.000	0,8	2,4
19	TFES-K	1.500	1,0	3,0
20	TFES-K	750	1,0	1,3

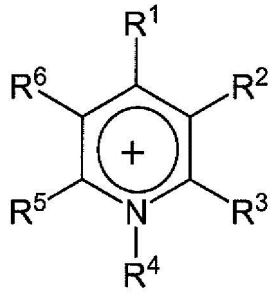
REIVINDICACIONES

1.- Una composición de resina de policarbonato retardante de llama, que comprende:

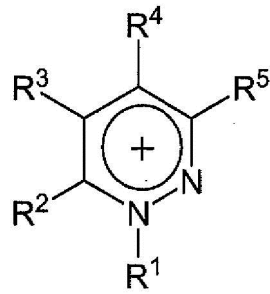
(A) al menos una resina de policarbonato aromático;

(B) al menos un agente antigoteo; y

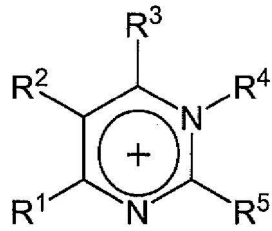
5 (C) al menos una sal que tiene de fórmula M^+Q^- , en donde M^+ es (1) un catión seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio, potasio y cesio, o (2) un catión seleccionado del grupo que consiste en los once cationes siguientes:



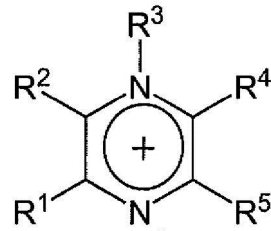
Piridinio



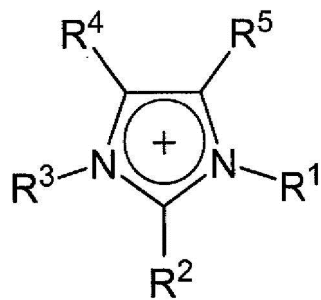
Piridazinio



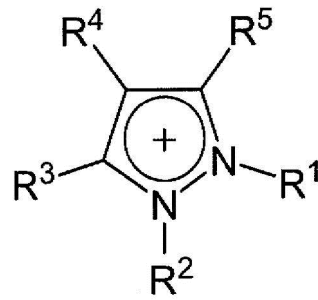
Pirimidinio



Pirazinio

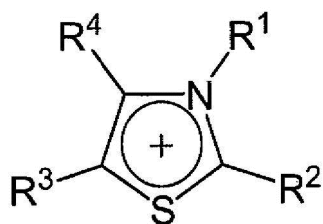


Imidazolio

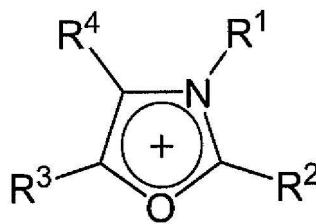


Pirazolio

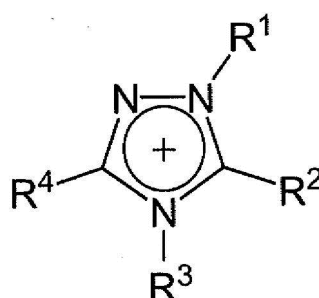
10



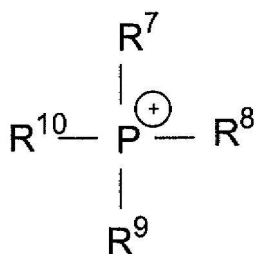
Tiazolio



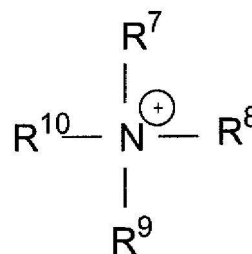
Oxazolio



Triazolio



y



Fosfonio

Amonio

en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

- (a) H;
- (b) un átomo de halógeno;
- 10 (c) -CH₃, -C₂H₅, o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₂₅ de cadena lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH₂ y SH;
- (d) -CH₃, -C₂H₅, o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₂₅ de cadena lineal, ramificada o cíclica que comprende uno a tres heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O, N, Si y S, y opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH₂ y SH;
- 15 (e) un grupo arilo de C₆ a C₂₅ no sustituido o un grupo heteroarilo de C₆ a C₂₅ no sustituido que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y
- (f) un grupo arilo de C₆ a C₂₆ sustituido o un grupo heteroarilo de C₆ a C₂₅ sustituido que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y en donde dicho grupo arilo sustituido o dicho grupo heteroarilo sustituido tiene de uno a tres sustituyentes seleccionados
- 20 independientemente del grupo que consiste en:

(1) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{25} de cadena lineal, ramificada o cíclica opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH_2 y SH,

(2) OH,

(3) NH_2 , y

5 (4) SH;

R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en:

(g) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{25} , preferiblemente de cadena lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH_2 y SH;

10 (h) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{25} de cadena lineal, ramificada o cíclica que comprende uno a tres heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O, N, Si y S, y opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH_2 y SH;

(i) un grupo arilo de C_6 a C_{25} no sustituido o un grupo heteroarilo de C_6 a C_{25} no sustituido que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y

15 (j) un grupo arilo de C_6 a C_{25} sustituido o un grupo heteroarilo de C_6 a C_{25} sustituido que tiene uno a tres heteroátomos seleccionados independientemente del grupo que consiste en O, N, Si y S; y en donde dicho grupo arilo sustituido o dicho grupo heteroarilo sustituido tiene uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente del grupo que consiste en:

20 (1) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{25} de cadena lineal, ramificada o cíclica, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, F, I, OH, NH_2 y SH,

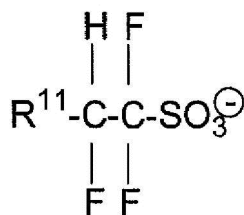
(2) OH,

(3) NH_2 , y

(4) SH; y en donde

25 opcionalmente al menos dos de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} pueden formar juntos un grupo alcanilo o alquenilo cíclico o bicíclico;

y en donde Q^- es un anión seleccionado del grupo que consiste en la Fórmula I y la Fórmula II:



Fórmula I

en donde:

30 R^{11} se selecciona del grupo que consiste en:

(1) un átomo de halógeno;

(2) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ o un grupo alcano o alqueno de C_3 a C_{15} de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

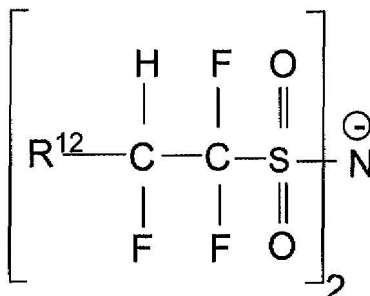
35 (3) $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ o un grupo alcoxi de C_3 a C_{15} de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

(4) un grupo fluoroalquilo de C_1 a C_{15} de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

(5) un grupo fluoroalcoxi de C_1 a C_{15} de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH_2 y SH;

- (6) un grupo perfluoroalquilo de C₁ a C₁₅ preferiblemente de cadena lineal o ramificada; y
 (7) un grupo perfluoroalcoxi de C₁ a C₁₅ de cadena lineal o ramificada;

y



5

Fórmula II

en donde:

R¹² se selecciona del grupo que consiste en:

- (1) un átomo de halógeno;
 (2) -CH₃, -C₂H₅ o un grupo alcano o alqueno de C₃ a C₁₅ de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
 (3) -OCH₃, -OC₂H₅ o un grupo alcoxi de C₃ a C₁₅ de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
 (4) un grupo fluoroalquilo de C₁ a C₁₅ de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
 (5) un grupo fluoroalcoxi de C₁ a C₁₅ de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido con al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en Cl, Br, I, OH, NH₂ y SH;
 (6) un grupo perfluoroalquilo de C₁ a C₁₅ de cadena lineal o ramificada; y
 (7) un grupo perfluoroalcoxi de C₁ a C₁₅ de cadena lineal o ramificada.

2.- La composición de la reivindicación 1 que tiene 100 partes del componente (A), 0,01 a 5,0 partes del componente (B) y 0,001 a 2,0 partes del componente (C).

3.- La composición de la reivindicación 1, en donde la al menos una resina de policarbonato aromático se prepara a partir de la reacción del carbonato de difenilo y el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

4.- La composición de la reivindicación 1, en donde el agente antigoteo es el politetrafluoroetileno.

5.- La composición de la reivindicación 1 que comprende micropolvo de politetrafluoroetileno.

6.- La composición de la reivindicación 1 que comprende una dispersión de politetrafluoroetileno.

7.- La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en (1) al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, estabilizantes a la luz, lubricantes internos, y retardantes de llama o adyuvantes retardantes de llama, agentes de desmoldeo, agentes antiestáticos, agentes colorantes, y combinaciones de los mismos; (2) al menos un material de carga; y (3) combinaciones de los mismos.

8.- La composición de la reivindicación 7, en donde el antioxidante comprende un fenol estéricamente impedido, un éster de ácido fosforoso, un éster de ácido fosfórico o una amina; un absorbente de ultravioleta, que comprende un benzotriazol o una benzofenona; un estabilizante a la luz, que comprende una amina estéricamente impedida; un lubricante interno, que comprende un éster de ácido carboxílico alifático, una parafina, un aceite de silicona o una cera de polietileno; un agente de desmoldeo, que comprende pentaeritritol o glicerol; y el material de carga se selecciona del grupo que consiste en triquita de titanato de potasio, fibra mineral, fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra metálica, triquita de borato de aluminio, triquita de nitruro de silicio, fibra de boro, triquita de óxido de cinc en forma de tetrápodo, talco, arcilla, mica, margarita, papel de aluminio, alúmina, escama de vidrio, perlas de vidrio,

balón de vidrio, negro de carbón, grafito, carbonato de calcio, sulfato de calcio, silicato de calcio, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, óxido de cinc, sílice, amianto y polvo de cuarzo.

9.- La composición de la reivindicación 7, en donde el material de carga está presente en 1 a 70 partes en peso.

5 10.- La composición de la reivindicación 1, en donde el componente (B) comprende politetrafluoroetileno, y el componente (C) comprende la sal de sodio o potasio de 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato o 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato.

10 11.- La composición de la reivindicación 1, en donde el componente (A) se prepara a partir de la reacción del carbonato de difenilo y el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, el componente (B) comprende politetrafluoroetileno, y el componente (C) comprende la sal de sodio o potasio de 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato o 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato.

12.- Un método para preparar un artículo de policarbonato retardante de llama, que comprende:

(a) mezclar los componentes de la composición de resina de policarbonato tal como se define en la reivindicación 1 o la reivindicación 7, para formar una composición mixta;

(b) conformar en partículas la composición mixta;

15 (c) conformar en estado fundido las partículas de la etapa (b) en un artículo de policarbonato retardante de llama.

13.- Un artículo de policarbonato retardante de llama, que comprende una composición de resina de policarbonato retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en acristalamientos o láminas; componentes de automóvil; aparatos de uso doméstico; embalajes; componentes eléctricos, electrónicos o técnicos; artículos relacionados con la asistencia médica o sanitaria; y artículos de ocio o seguridad.

20 14.- Un artículo de policarbonato retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 13 seleccionado del grupo que consiste en componentes de ventanas para aviones, trenes, escuelas, cabinas para aeronaves de alta velocidad, conjuntos de faros de automóvil, paneles interiores de instrumentos de automóvil, parachoques de automóvil, acristalamiento de ventanas de automóvil, artículos del hogar, herramientas electromecánicas para el hogar, botellas de agua reutilizables, botellas de leche reutilizables, conectores eléctricos, dispositivos para la red telefónica, cajas de tomas de corriente, carcasas de ordenadores, carcasas de máquinas de oficina, paneles de instrumentos, interruptores de membrana, materiales aislantes, gafas protectoras, gafas de seguridad, protecciones laterales de seguridad, anteojos, máscaras, cascos de deporte, cascos de motocicleta y cascos de seguridad para bomberos o trabajadores de la construcción.

25