



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 289 818**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5399 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99938918 .2**
86 Fecha de presentación : **30.07.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1112314**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2001**

54 Título: **Composiciones de resina ignifugantes que contienen fosforamidas y procedimiento de fabricación.**

30 Prioridad: **31.08.1998 US 144687**
22.01.1999 US 235680
08.07.1999 US 404459

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Campbell, John, Robert;**
Falcone, Neal, Steven;
Goossens, Johanes, Martinus, Din;
Govaerts, Luc, Carlos;
Verhoogt, Hendrik y
Lucas, Richard

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 289 818 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 resina ignífugas que contienen fosforamidas, y su procedimiento de fabricación.

5 Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud pendiente de tramitación N° de serie 09/235.680, presentada el 22 de enero de 1999.

Antecedentes de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones de resina que comprenden un compuesto fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente. La invención también se refiere a procedimientos para preparar las composiciones de resina y artículos hechos a partir de las composiciones de resina.

15 Los compuestos que contienen fósforo se han usado en composiciones de resina por una variedad de razones. Por ejemplo, se han utilizado diversos fosfitos para aumentar la estabilidad de fusión y/o estabilidad del color de composiciones de resina. Alternativamente, se han utilizado diversos ésteres de fosfato orgánico en composiciones de resina para mejorar las propiedades de resistencia a la llama de las composiciones y/o para mejorar las características del flujo de fusión de las composiciones. También se han usado ciertas fosforamidas solubles en agua en la industria textil como acabados ignífugos para tejidos.

20 A medida que la consolidación de las partes y la reducción de peso siguen evolucionando en muchas industrias, se están incrementando las demandas en las propiedades físicas impuestas a los fabricantes de resina. Las industrias claves que están incrementando las demandas incluyen las industrias electrónicas e informáticas, especialmente para carcasas de ordenadores, carcasas de monitor de ordenadores, y carcasas de impresora. Una demanda creciente es para materiales que poseen mayor resistencia térmica mientras preferentemente retienen de manera sustancial otras propiedades físicas clave. Otra demanda creciente es para materiales que están valorados en el protocolo de prueba Underwriter's Laboratory UL-94 como V-0, V-1, o V-2. Por tanto es evidente que se deben seguir buscando nuevas composiciones de resina que cumplan éstas y otras demandas.

30 El documento WO-A-9322373 describe un aditivo ignífugo que comprende una fuente de fósforo y un polímero u oligómero que es un oligómero o polímero que contiene fósforo/nitrógeno. Se ha encontrado que estos aditivos son particularmente adecuados para su uso en materiales poliméricos cuando se usan en combinación con una segunda fuente de fósforo diferente, dando como resultado un aditivo con una generación de humo reducida, un desprendimiento reducido de gases corrosivos y unas propiedades ignífugas mejoradas.

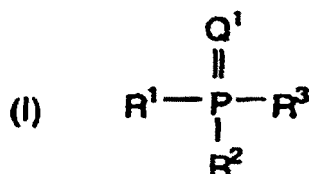
40 El documento JP-A-10175985 describe una composición de ácido fosfórico orgánico que contiene nitrógeno sin contener ningún átomo de halógeno y con un retardo de la llama, una resistencia al agua y una resistencia térmica excelentes, una miscibilidad mejorada con una resina y adecuada como agente ignífugo. El compuesto se puede obtener haciendo reaccionar 1 mol de piperacina con 2 mol de cloruros de difenilfosforilo en presencia de un catalizador amina.

Resumen de la invención

45 La presente invención proporciona composiciones de resina ignífugas que comprenden lo siguiente y cualquiera de sus productos de reacción:

a) una resina termoplástica;

50 b) al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente, con la fórmula:



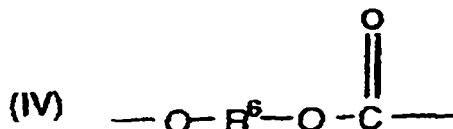
60 en la que Q1 es oxígeno o azufre; R1 es un resto amina, y R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi, o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina; y

65 c) al menos un compuesto ignífugo aditivo, en el que la resina termoplástica y el compuesto ignífugo aditivo son como se definen en la reivindicación 1.

La presente invención también proporciona artículos preparados a partir de las composiciones de resina. Además, la presente invención proporciona procedimientos para preparar composiciones de resina con propiedades térmicas y/o de capacidad de procesamiento mejoradas sobre composiciones conocidas en la técnica.

5 Descripción detallada de la invención

Los policarbonatos útiles en las composiciones de la invención incluyen aquellos que comprenden unidades estructurales con la fórmula IV:



en la que al menos el 60% aproximadamente del número total de grupos R6 son radicales orgánicos aromáticos y el resto son radicales alifáticos, alicíclicos, o aromáticos. Más preferentemente, R6 es un radical orgánico aromático y aún más preferentemente un radical con la fórmula V:



en la que cada uno de A1 y A2 es un radical arilo monocíclico divalente e Y1 es un radical puente en el que uno o dos átomos separan A1 de A2. La forma de realización preferida es una en la que un átomo separa A1 de A2. Ejemplos ilustrativos no limitantes de radicales de este tipo son -O-, -S-, -S(O)- o -S(O₂)-, -C(O)-, metileno, ciclohexil-metileno, 2-[2.2.1]-bicycloheptilideno, etilideno, isopropilideno, neopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno, y adamantilideno. El radical puente Y1, es más a menudo un grupo hidrocarbonado y particularmente un grupo saturado tal como metileno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, o isopropilideno.

Los policarbonatos preferidos proceden de fenoles dihidricos en los que sólo un átomo separa A1 y A2. Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de fenoles dihidricos incluyen los hidrocarburos aromáticos dihidroxi sustituidos descritos por el nombre o la fórmula (genérica o específica) en la patente de EE.UU. 4.217.438, que se incorpora en el presente documento mediante referencia. Algunos ejemplos preferidos de fenoles dihidricos incluyen 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (conocido comúnmente como bisfenol A); 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 2,4'-dihidroxidifenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxifenil-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxifenil-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; resorcinol; resorcinoles alquilo C₁₋₃ sustituidos, y 6,6'-dihidroxifenil-3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobiindano.

Los policarbonatos más preferidos son los policarbonatos de bisfenol A, en los que cada uno de A1 y A2 es *p*-fenileno e Y1 es isopropilideno. Preferentemente, el peso molecular medio en peso del policarbonato inicial abarca entre 5000 aproximadamente y 100.000 aproximadamente; más preferentemente entre 10.000 aproximadamente y 65.000 aproximadamente, aún más preferentemente entre 16.000 aproximadamente y 40.000 aproximadamente, y lo más preferentemente entre 20.000 aproximadamente y 36.000 aproximadamente. Los policarbonatos adecuados se pueden preparar usando cualquier procedimiento conocido en la técnica, incluyendo procedimientos de interfase, en disolución, en estado sólido, o fundidos.

En una forma de realización la presente invención comprende una composición que contiene al menos un policarbonato. En otra forma de realización la invención comprende composiciones que contienen dos policarbonatos diferentes. Ambos homopolicarbonatos proceden de un único monómero de un compuesto dihidroxi y están englobados los copolicarbonatos procedentes de más de un monómero de un compuesto dihidroxi. En una forma de realización preferida las composiciones comprenden un homopolicarbonato de bisfenol A y un copolicarbonato que comprende unidades de monómero bisfenol A y unidades de monómero 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol. Preferentemente, el copolicarbonato comprende el 5-65% molar, más preferentemente el 15-60% molar, y lo más preferentemente el 30-55% molar de 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol con el resto del monómero dihidroxi siendo bisfenol A. La relación ponderal de policarbonato de bisfenol A a copolicarbonato que comprende unidades de monómero bisfenol A y unidades de monómero 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol en las composiciones de la presente invención está preferentemente entre 95:5 y 70:30 y más preferentemente entre 85:15 y 75:25.

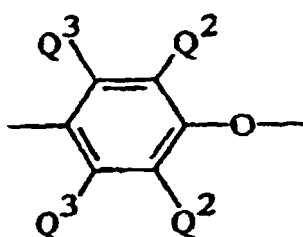
También son adecuados para su uso en la presente invención los poliéstercarbonatos. Los poliéstercarbonatos se pueden calificar de manera general de copoliésteres que contienen grupos carbonato, grupos carboxilato, y grupos carbocíclicos aromáticos en la cadena polimérica, en la que al menos parte de los grupos carboxilato y al menos parte de los grupos carbonato están directamente unidos a átomos de carbono anulares de los grupos carbocíclicos aromáticos. Estos poliéstercarbonatos se preparan, en general, haciendo reaccionar al menos un fenol dihidrico, al menos un ácido carboxílico difuncional o un derivado reactivo del ácido tal como el dihaluro de ácido, y un precursor de carbonato.

ES 2 289 818 T3

Los fenoles dihídricos adecuados incluyen, pero no están limitados a, aquellos nombrados o aludidos en el presente documento a continuación. Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido homoftálico, ácido *o*-, *m*-, y *p*-fenilendiácético; y los ácidos aromáticos polinucleares tales como ácido difénico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, y similares. Estos ácidos se pueden usar individualmente, o como una mezcla de dos o más ácidos diferentes en la preparación de poliéstercarbonatos adecuados.

Los poliéstercarbonatos que encuentran uso en la presente invención y los procedimientos para su preparación son muy conocidos en la técnica como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. N° 3.030.331; 3.169.121; 3.207.814; 4.194.038; 4.156.069; 4.238.596; 4.238.597; 4.487.896; 4.506.065, y en la solicitud pendiente de tramitación N° 09/181.902, presentada el 29 de octubre de 1998, y transferida al mismo cesionario que la presente solicitud, todas ellas que se incorporan en el presente documento por referencia. Entre las propiedades que caracterizan a estos polímeros están una temperatura de distorsión en carga (DTUL) relativamente elevada así como una resistencia al impacto relativamente elevada medida mediante un protocolo de prueba entalla Izod.

Los poliariléneteres más habitualmente son polifeniléneteres con unidades estructurales con la fórmula:



en la que cada Q2 es independientemente halógeno, alquilo inferior primario o secundario, fenilo, haloalquilo, aminoalquilo, hidrocarbonoxi, o halohidrocarbonoxi en el que al menos dos átomos de carbono separan los átomos de halógeno y oxígeno, y cada Q3 es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo inferior primario o secundario, fenilo, haloalquilo, hidrocarbonoxi o halohidrocarbonoxi como se ha definido para Q2.

Están incluidos ambos homopolímeros y copolímeros de polifeniléneteres. Los homopolímeros preferidos son aquellos que contienen unidades 2,6-dimetil-1,4-feniléneter. Los copolímeros adecuados incluyen copolímeros aleatorios que contienen esas unidades en combinación con, por ejemplo, unidades 2,3,6-trimetil-1,4-feniléneter. También están incluidos polifeniléneteres que contienen restos preparados injertando sobre el polifeniléneter de una forma conocida materiales tales como monómeros o polímeros de vinilo tales como poliestirenos y elastómeros, así como polifeniléneteres acoplados en los que agentes de acoplamiento tales como policarbonatos de bajo peso molecular, quinonas, heterociclos y formales se someten a reacción de una forma conocida con los grupos hidroxilo de dos cadenas de polifeniléneter para producir un polímero de mayor peso molecular.

Los polifeniléneteres generalmente tienen una viscosidad intrínseca superior a 0,1 aproximadamente, más habitualmente en el intervalo de 0,2-0,6 aproximadamente y especialmente de 0,35-0,6 decilitros por gramo (dl/g) aproximadamente, medida en cloroformo a 25°C.

Los polifeniléneteres normalmente se preparan mediante el acoplamiento oxidativo de al menos un compuesto monohidroxiaromático tal como 2,6-xilenol o 2,3,6-trimetilfenol. Generalmente se emplean sistemas catalizadores para ese acoplamiento; normalmente contienen al menos un compuesto de un metal pesado tal como un compuesto de cobre, manganeso o cobalto, normalmente en combinación con diversos otros materiales.

Polifeniléneteres particularmente útiles para muchos propósitos son aquellos que comprenden moléculas con al menos un grupo terminal que contiene aminoalquilo. El radical aminoalquilo está unido covalentemente a un átomo de carbono localizado en posición *orto* a un grupo hidroxilo. Los productos que contienen esos grupos terminales se pueden obtener incorporando una monoamina primaria o secundaria apropiada tal como di-*n*-butilamina o dimetilamina como uno de los constituyentes de la mezcla de reacción de acoplamiento oxidativo. También están presentes frecuentemente grupos terminales 4-hidroxibifenilo y/o unidades estructurales bifenilo, normalmente obtenidas de mezclas de reacción en las que está presente un subproducto difenoquinona, especialmente en un sistema cobre-haluro-amina secundaria o terciaria. Una proporción sustancial de las moléculas poliméricas, que normalmente constituye hasta el 90% en peso aproximadamente del polímero, puede contener al menos uno de dichos grupos terminales que contienen aminoalquilo y 4-hidroxibifenilo. Para aquellos expertos en la materia será evidente de lo anterior que los polifeniléneteres contemplados para su uso en la invención incluyen todos aquellos conocidos en la actualidad, independientemente de variaciones en las unidades estructurales o características químicas auxiliares.

Ambos homopolímeros y copolímeros de polímeros termoplásticos están incluidos en las composiciones de la presente invención. Los copolímeros pueden incluir los tipos aleatorios, en bloque o injertados. Así, por ejemplo, los poliestirenos adecuados incluyen homopolímeros, tales como poliestireno amorfo y poliestireno sindiotáctico, y copolímeros. Estos últimos engloban poliestireno de alto impacto (HIPS), un género de poliestirenos modificados

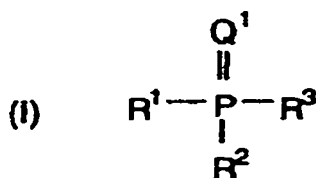
ES 2 289 818 T3

con caucho que comprenden mezclas e injertos en los que el caucho es un polibutadieno o un copolímero de caucho del 70-98% de estireno aproximadamente y del 2-30% de monómero dieno. También están incluidos los copolímeros ABS, que normalmente son injertos de estireno y acrilonitrilo sobre un esqueleto polimérico de dieno formado previamente (por ejemplo, polibutadieno o poliisopreno). Los copolímeros ABS adecuados se pueden producir mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica. Los copolímeros ABS especialmente preferidos normalmente se producen mediante polimerización en masa (a menudo denominada ABS en bruto) o polimerización por emulsión (a menudo denominado ABS por injerto con alto contenido en caucho).

Los polímeros termoplásticos preferidos para muchos propósitos son policarbonatos, polifeniléneteres, resina de poliestireno, resina de poliestireno de alto impacto (HIPS), y copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), incluyendo copolímeros ABS. Éstos se pueden emplear individualmente o en forma de mezclas. Las mezclas especialmente preferidas incluyen aquellas del polifeniléneter con al menos uno de HIPS, poliestireno amorfo, y poliestireno sindiotáctico; y mezclas de policarbonatos con al menos uno de ABS, SAN, y poliéster.

En composiciones de resina a menudo hay una mejora en el flujo de fusión y/u otras propiedades físicas cuando una categoría de peso molecular de al menos un constituyente de resina se combina con una categoría de peso molecular relativamente inferior de un constituyente de resina similar. Ejemplos ilustrativos no limitantes incluyen composiciones que contienen policarbonato, polifeniléneter, poliéster termoplástico, poliéster elastomérico termoplástico, o poliamida. Por ejemplo, en una mezcla que contiene policarbonato a menudo hay una mejora en el flujo de fusión cuando una categoría de peso molecular de policarbonato se combina con una proporción de una categoría de peso molecular relativamente inferior de un policarbonato similar. Por tanto, la presente invención engloba composiciones que comprenden sólo una categoría de peso molecular de un constituyente de resina particular y también composiciones que comprenden dos o más categorías de peso molecular de un constituyente de resina similar. Cuando están presentes dos o más categorías de elevado peso molecular de un constituyente de resina similar, entonces el peso molecular medio en peso del constituyente de peso molecular más bajo es del 10% aproximadamente al 95% aproximadamente, preferentemente del 40% aproximadamente al 85% aproximadamente, y más preferentemente del 60% aproximadamente al 80% aproximadamente del peso molecular medio en peso del constituyente de peso molecular más elevado. En una forma de realización representativa no limitante mezclas que contienen policarbonato incluyen aquellas que comprenden un policarbonato con un peso molecular medio en peso entre 28.000 aproximadamente y 32.000 aproximadamente combinadas con un policarbonato con un peso molecular medio en peso entre 16.000 aproximadamente y 26.000 aproximadamente. Cuando están presentes dos o más categorías de peso molecular de un constituyente de resina similar, las relaciones ponderales de los diversas categorías de peso molecular pueden abarcar entre 1 aproximadamente y 99 partes aproximadamente de una categoría de peso molecular y entre 99 aproximadamente y 1 parte aproximadamente de cualquier otro grado de peso molecular. A menudo se prefiere una mezcla de dos categorías de peso molecular de un constituyente de resina, en cuyo caso las relaciones ponderales de las dos categorías puede abarcar entre 99:1 aproximadamente y 1:99 aproximadamente, preferentemente entre 80:20 aproximadamente y 20:80 aproximadamente, y más preferentemente entre 70:30 aproximadamente y 50:50 aproximadamente. Puesto que no todos los procedimientos de fabricación para preparar un constituyente de resina particular son capaces de preparar todos las categorías de peso molecular de ese constituyente, la presente invención engloba composiciones que comprenden dos o más categorías de peso molecular de un constituyente de resina similar en el que cada uno de las resinas similares se prepara mediante un procedimiento de fabricación diferente. En una forma de realización particular la presente invención engloba composiciones que comprenden un policarbonato preparado mediante un procedimiento de interfase en combinación con un policarbonato de un peso molecular medio en peso diferente preparado mediante un procedimiento en fundido.

Otro constituyente de las composiciones de resina de la invención es al menos una fosoramida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente, con la fórmula I:



en la que Q1 es oxígeno o azufre; R1 es un resto amina, y R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquilo, alquiltio, ariloxi, o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina.

Nótese que en las descripciones del presente documento, las palabras “radical” y “resto” se usan indistintamente, y ambas están destinadas a designar un resto orgánico. Por ejemplo, radical alquilo y resto alquilo ambos están destinados a designar un resto alquilo. El término “alquilo” como se usa en las diversas formas de realización de la presente invención está destinado a designar tanto radicales alquilo normal, alquilo ramificado, aralquilo, como cicloalquilo. Los radicales alquilo normales y ramificados preferentemente son aquellos que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono aproximadamente, e incluyen como ejemplos ilustrativos no limitantes metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, *terc*-butilo, pentilo, neopentilo, y hexilo. Los radicales cicloalquilo representados preferentemente son aquellos

ES 2 289 818 T3

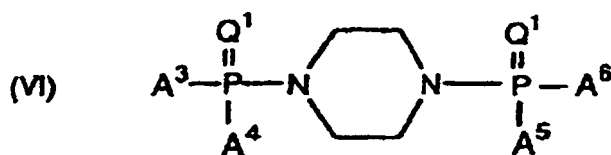
que contienen entre 3 y 12 átomos de carbono aproximadamente. Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de estos radicales cicloalquilo incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, y cicloheptilo. Los radicales aralquilo preferidos son aquellos que contienen entre 7 y 14 átomos de carbono aproximadamente; éstos incluyen, pero no están limitados a, bencilo, fenilbutilo, fenilpropilo, y feniletilo. Los radicales arilo usados en las diversas formas de realización de la presente invención preferentemente son aquellos que contienen entre 6 y 12 átomos de carbono. Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de estos radicales arilo incluyen fenilo, bifenilo, y naftilo. Los radicales halógeno preferidos usados en las diversas formas de realización de la presente invención son cloro y bromo.

Las composiciones pueden contener esencialmente una única fosforamida o una mezcla de dos o más tipos diferentes de fosforamidas. Se prefieren las composiciones que contienen esencialmente una única fosforamida.

Cuando se usa una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente como fuente de fósforo en composiciones de resina, se encontró inesperadamente que se podía obtener una mayor temperatura de distorsión al calor de las muestras de prueba preparadas a partir de la composición de resina en comparación con composiciones que contienen un organofosfato conocido en la técnica por mejorar las características de capacidad de procesamiento y/o de resistencia a la llama de la composición.

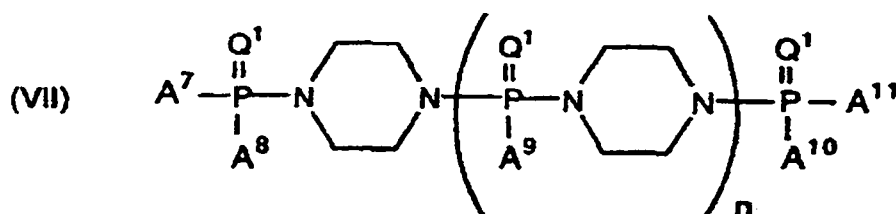
Aunque la invención no depende del mecanismo, se cree que la selección de cada uno de los restos R1, R2, y R3 que da como resultado una rotación restringida de los enlaces conectados al fósforo proporciona un punto de transición vítrea incrementado en comparación con fosforamidas similares con restos con un menor grado de restricción. Los restos con sustituyentes voluminosos tales como, por ejemplo, restos ariloxi que contienen al menos un halógeno, o preferentemente al menos una sustitución alquilo, dan como resultado fosforamidas con un punto de transición vítrea superior que fosforamidas similares sin la sustitución sobre el resto ariloxi. Asimismo, los restos en los que al menos dos de los restos R1, R2, y R3 están interconectados, tales como un resto neopentilo para la combinación de los restos R2 y R3, pueden dar lugar a fosforamidas deseadas con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente.

En una forma de realización preferida, la fosforamida comprende una fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente, con la fórmula VI:



en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y cada uno de A3-6 es independientemente un resto alquilo, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina. En una forma de realización especialmente preferida de la invención, cada Q1 es oxígeno, y cada resto A3-6 es un resto 2,6-dimetilfenoxi o un resto 2,4,6-trimetilfenoxi. Estas fosforamidas son fosforamidas de tipo piperacina. En la fórmula anterior en la que cada Q1 es oxígeno, y cada resto A3-6 es un resto 2,6-dimetilfenoxi, la temperatura de transición vítrea de la fosforamida es de 62°C aproximadamente y el punto de fusión es de 192°C aproximadamente. Por el contrario, en la fórmula anterior en la que cada Q1 es oxígeno, y cada resto A3-6 es fenoxi, la temperatura de transición vítrea de la fosforamida es de 0°C aproximadamente y el punto de fusión es de 188°C aproximadamente. No se esperaba que la temperatura de transición vítrea fuera tan elevada (es decir, 62°C aproximadamente) para la fosforamida con la fórmula VI en la que cada Q1 es oxígeno, y en la que cada A3-6 es un resto 2,6-dimetilfenoxi comparada con la fosforamida correspondiente con la fórmula VI en la que cada Q1 es oxígeno, y cada uno de A3-6 es un resto fenoxi (es decir, 0°C aproximadamente), especialmente puesto que los puntos de fusión de las fosforamidas difieren en sólo 4°C aproximadamente. Por comparación, la temperatura de transición vítrea del difosfato de tetrafenilresorcinol es de -38°C aproximadamente. También es posible preparar fosforamidas con temperaturas de transición vítreas intermedias usando una mezcla de diversos restos arilo sustituidos y no sustituidos en la fosforamida.

En otra forma de realización preferida, la fosforamida comprende una fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente, con la fórmula VII:



ES 2 289 818 T3

en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y cada uno de A7-11 es independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina; y n está entre 0 y 5 aproximadamente. En una forma de realización más preferida, cada Q1 es oxígeno, y cada resto A7-11 es independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi, y n está entre 0 y 5 aproximadamente.

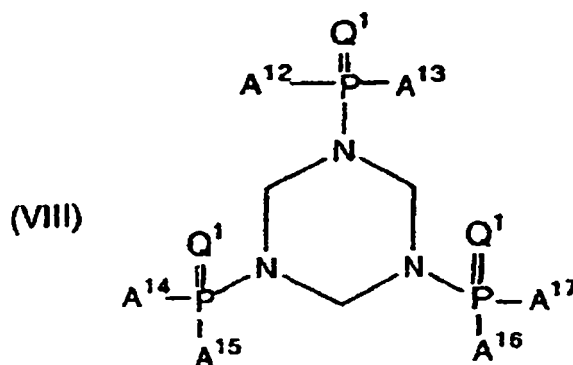
En otra forma de realización de la invención la fosforamida comprende una fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente con la fórmula VIII:

10

15

20

25



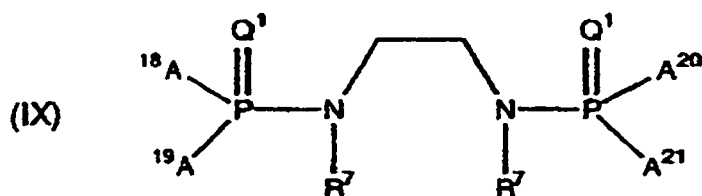
en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y cada uno de A12-17 es independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina. En una forma de realización más preferida, cada Q1 es oxígeno, y cada resto A12-17 es independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi.

30

En otra forma de realización de la invención la fosforamida comprende una fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente con la fórmula IX:

35

40



45

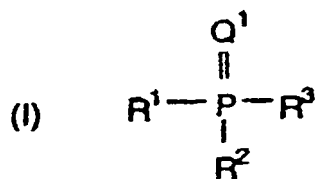
en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; cada uno de A18-21 es independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina; y cada R7 es un radical alquilo, o ambos radicales R7 tomados juntos son un radical alquilideno o alquilideno sustituido con alquilo. En una forma de realización preferida, cada Q1 es oxígeno; ambos radicales R7 tomados juntos son un radical alquilideno (CH₂)_m sin sustituir, en la que m es de 2 a 10; y cada resto A18-21 es independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi. En una forma de realización más preferida, cada Q1 es oxígeno; cada R7 es metilo; y cada resto A18-21 es independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi.

50

En otra forma de realización de la invención la fosforamida comprende una fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente con la fórmula I:

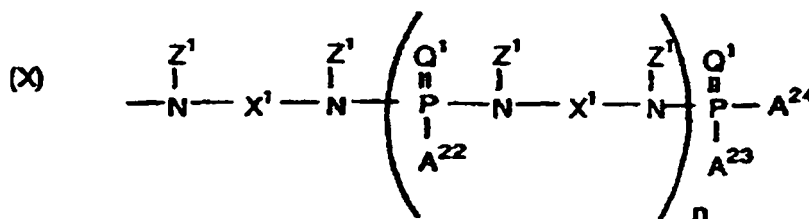
55

60



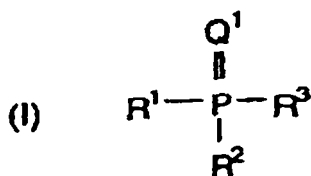
65

en la que Q1 es oxígeno o azufre, y R1 es con la fórmula X:

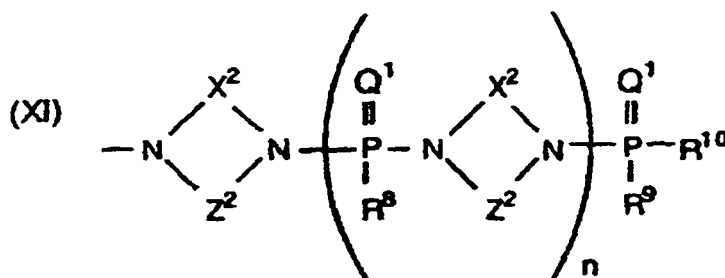


15 en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; cada uno de A22-24 es independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina; cada Z1 es un radical alquilo, un radical aromático, o un radical aromático que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno o una de sus mezclas; n está entre 0 y 5 aproximadamente; y R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina. En una forma de realización preferida, cada Q1 es oxígeno; cada resto A22-24 es independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi; cada Z1 es metilo o bencilo; cada X1 es un radical alquilideno que contiene 2-24 átomos de carbono; n está entre 0 y 5 aproximadamente; y R2 y R3 son cada uno independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi.

25 En otra forma de realización de la invención la fosforamida comprende una fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente con la fórmula I:

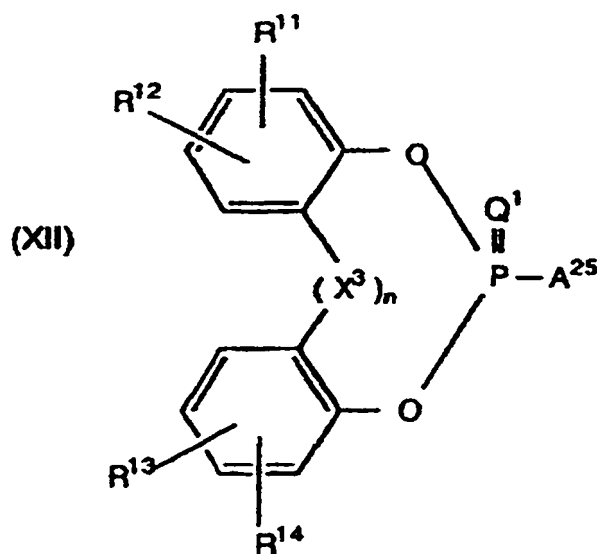


40 en la que Q1 es oxígeno o azufre, y R1 es con la fórmula XI:



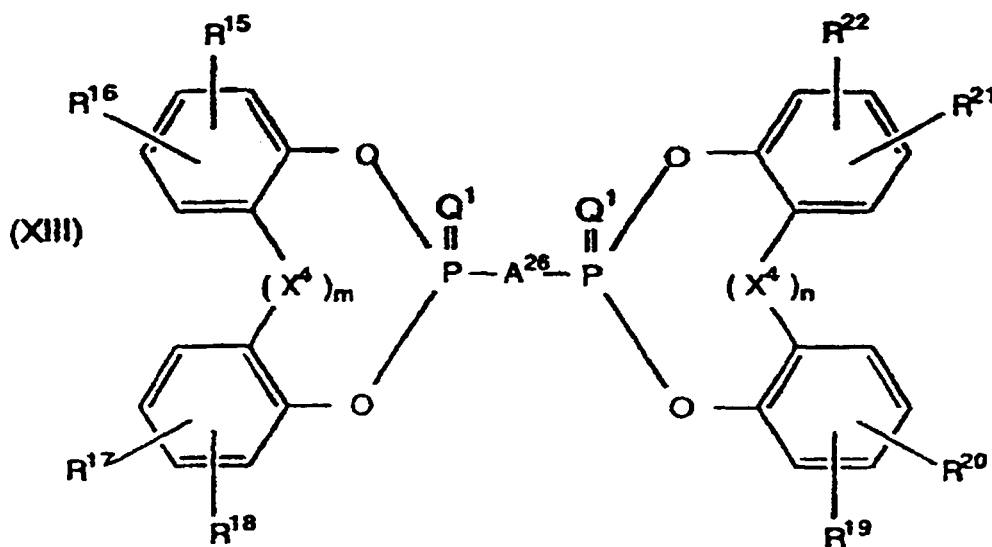
55 en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; cada X2 es un resto alquilideno o alquilideno sustituido con alquilo, un resto arilo, o un resto alquilarilo; cada Z2 es un resto alquilideno o alquilideno sustituido con alquilo; cada uno de R8, R9, y R10 es independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi, o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina; n está entre 0 y 5 aproximadamente; y R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno, o una de sus mezclas; o un resto amina. En una forma de realización preferida, cada Q1 es oxígeno; cada X2 es un resto alquilideno o alquilideno sustituido con alquilo; cada Z2 es un resto alquilideno o alquilideno sustituido con alquilo; cada uno de R2, R3, R8, R9, y R10 es independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi; y n está entre 0 y 5 aproximadamente. En una forma de realización más preferida, cada Q1 es oxígeno; cada X2 y Z2 es independientemente un resto alquilideno sin sustituir de la forma (CH₂)_m, en la que m está entre 2 y 10; cada uno de R2, R3, R8, R9, y R10 es independientemente fenoxi, 2,6-dimetilfenoxi o 2,4,6-trimetilfenoxi; y n está entre 0 y 5 aproximadamente. En una forma de realización especialmente preferida, la fosforamida procede de piperacina (es decir, X2 y Z2 son cada uno -CH₂-CH₂-).

En otra forma de realización, la fosforamida comprende una fosforamida con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente con la fórmula XII:

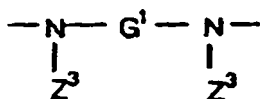


en la que cada uno de R11-14 es independientemente hidrógeno o un radical alquilo, X3 es un radical alquilideno, Q1 es oxígeno o azufre, y A25 es un grupo procedente de una amina primaria o secundaria con radicales iguales o diferentes que pueden ser alifáticos, alicíclicos, aromáticos, o alquilarilo, o A25 es un grupo procedente de una amina heterocíclica, o A25 es un compuesto hidracina. Preferentemente Q1 es oxígeno. Nótese que cuando n es 0, entonces los dos anillos arilo están unidos juntos a ese sitio (es decir, cuando X3 está ausente) por un enlace simple en las posiciones *orto,orto'* a los enlaces fosforilo.

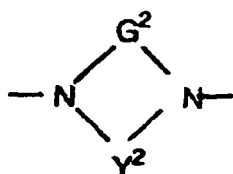
En otra forma de realización, la fosforamida comprende una fosforamida bis(cíclica) con una temperatura de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente con la fórmula XIII:



en la que Q1 es oxígeno o azufre; cada uno de R15-22 es independientemente hidrógeno o un radical alquilo; X4 es un radical alquilideno; m y n son cada uno independientemente 0 ó 1; y A26 es



en la que G1 es azufre, un radical alquilideno, un radical alquilideno sustituido con alquilo, un radical arilo, o un radical alquilarilo, y cada Z3 es independientemente un radical alquilo, un radical arilo, o un radical arilo que contiene al menos una sustitución alquilo o halógeno o una de sus mezclas; o en la que A26 es



en la que G2 es alquilideno, arilo, o alquilarilo, e Y2 es alquilideno o alquilideno sustituido con alquilo. Las fosforamidas preferidas son aquellas en las que Q1 es oxígeno, A26 es un resto de piperacina, y la fosforamida tiene un plano de simetría a través de A26. Las fosforamidas muy preferidas incluyen aquellas en las que Q1 es oxígeno; A26 es un resto de piperacina; la fosforamida tiene un plano de simetría a través de A26; al menos un sustituyente R sobre cada anillo arilo es un metilo adyacente al sustituyente oxígeno; n y m son cada uno 1, y X4 es CHR23 en la que R23 es hidrógeno o un resto alquilo de entre 1 aproximadamente y 6 átomos de carbono aproximadamente. Nótese que cuando cualquiera de los dos o ambos de m o n es 0, entonces los dos anillos arilo están unidos juntos a ese sitio (es decir, cuando X4 está ausente) por un enlace sencillo en las posiciones *orto,orto'* a los enlaces fosforilo.

Las fosforamidas con una estructura molecular útil se preparan preferentemente mediante la reacción de una amina correspondiente tal como, por ejemplo, piperacina o N,N'-dimetiletilendiamina con un clorofosfato de diarilo con la fórmula (arilo-O)₂POCl en presencia de una amina terciaria. Este procedimiento de preparación se describe en Talley, J. Chem. Eng. Data, 33, 221-222 (1988) y da lugar a compuestos de fosforamida específicos sin unidades de repetición. Alternativamente, las fosforamidas se pueden preparar mediante la reacción de la amina correspondiente con P(O)Cl₃ en presencia de una amina terciaria, con el compuesto que contiene hidroxilo o tiohidroxilo deseado añadido simultánea o posteriormente a la adición de la amina. La adición de una diamina o triamina a P(O)Cl₃ con la adición simultánea o posterior del compuesto que contiene hidroxilo o tiohidroxilo se cree que da lugar a unidades de repetición de fosforamida, a menudo de 1 a 5 enlaces fosforamida aproximadamente por compuesto. De manera similar, la adición de una diamina o triamina a un dicloruro de fosforilo o tiofosforilo monosustituido con la adición simultánea o posterior del compuesto que contiene hidroxilo o tiohidroxilo también se cree que da lugar a unidades de repetición de fosforamida. El P(S)Cl₃ se puede sustituir por P(O)Cl₃ en las preparaciones anteriores para dar fosforamidas adecuadas.

Otro constituyente de las composiciones de resina de la invención es al menos un compuesto ignífugante aditivo. Un compuesto ignífugante aditivo puede ser un compuesto orgánico o inorgánico, polimérico o no polimérico. En ciertas formas de realización preferidas un ignífugante aditivo es uno que puede promover la formación de restos de carbono en al menos un constituyente de resina, por ejemplo, en policarbonato cuando el policarbonato es un constituyente de la mezcla.

En una forma de realización de la presente invención el ignífugante aditivo comprende al menos una especie de fósforo orgánico polimérica o no polimérica seleccionada del grupo constituido por ésteres de fosfato, ésteres de tiofosfato, ésteres de fosfonato, ésteres de tiofosfonato, ésteres de fosfinato, ésteres de tiofosfinato, fosfinas, incluyendo trifenilfosfina, óxidos de fosfina, incluyendo óxido de trifenilfosfina y óxido de tris(2-cianoetil)fosfina, óxidos de tiofosfina, y sales de fosfonio. Las especies de fósforo orgánico son ésteres de fosfato no poliméricos incluyendo, por ejemplo, ésteres de alquilfosfato, ésteres de arilfosfato, ésteres de fosfato basados en resorcinol, y ésteres de fosfato basados en bisfenol. Ejemplos ilustrativos no limitantes de esas especies de fósforo incluyen trifenilfosfato, tricresilfosfato, bis(difenil-fosfato) de resorcinol, bis(difenil-fosfato) de bisfenol A, y otros ésteres de fosfato aromáticos conocidos en la técnica.

En una forma de realización de la invención la combinación del ignífugante aditivo y la al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente da como resultado una composición ignífugante con una valoración UL-94 de V-2, V-1, o V-0. En otra forma de realización de la invención la presencia de ciertas cantidades del ignífugante aditivo permite el uso de una menor cantidad de al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente sin pérdida sustancial en las propiedades ignífugas de la composición. Sin pérdida sustancial en las propiedades ignífugas de la composición se quiere decir que la valoración UL-94 para la composición no empeora en presencia de la combinación fosforamida/ignífugante aditivo comparada con la valoración observada en ausencia del ignífugante aditivo. Una valoración UL-94 empeora, por ejemplo, cuando aumenta desde V-0 a cualquiera de V-1 o V-2, o cuando aumenta desde V-1 a V-2. En otra forma de realización más de la invención las propiedades ignífugas de la composición mejoran en presencia de la combinación fosforamida/ignífugante aditivo comparadas con aquellas observadas en ausencia del ignífugante aditivo. Mejores propiedades ignífugas significa que el tiempo de extinción de la llama (definido a continuación) para la composición se reduce y/o que la valoración UL-94 para la composición mejora, por ejemplo, de V-2 a cualquiera de V-1 o V-0, o de V-1 a V-0. En otra forma más de realización de la invención se observa un efecto sinérgico sobre las propiedades de la composición, particularmente las propiedades ignífugas, en presencia de la combinación fosforamida/ignífugante aditivo comparadas con aquellas observadas en presencia de al menos una fosforamida o un ignífugante aditivo solo.

ES 2 289 818 T3

Las composiciones de resina de esta invención pueden contener una cantidad ignifugante y/o una cantidad que mejora la capacidad de procesamiento de la combinación de al menos una fosforamida y un ignifugante aditivo. El retardo de la llama se mide preferentemente según el protocolo Underwriters' Laboratory UL-94. Una cantidad ignifugante es una cantidad eficaz para dar a la composición al menos una valoración V-2, preferentemente al menos una valoración V-1, y lo más preferentemente una valoración V-0 después de la prueba en el protocolo UL-94 cuando se mide sobre la muestra de prueba con unas dimensiones de 0,03 (0,72 mm) aproximadamente a 0,125 pulgadas (0,3175 cm) de grosor aproximadamente por 0,5 pulgadas (1,27 cm) aproximadamente por 5 pulgadas (12,7 cm) aproximadamente, preferentemente de 0,125 pulgadas (0,3175 cm) de grosor aproximadamente por 0,5 pulgadas (1,27 cm) aproximadamente por 5 pulgadas (12,7 cm) aproximadamente, más preferentemente de 0,06 pulgadas (1,44 mm) de grosor aproximadamente por 0,5 pulgadas (1,27 cm) aproximadamente por 5 pulgadas (12,7 cm) aproximadamente, y lo más preferentemente de 0,03 pulgadas (0,72 mm) de grosor aproximadamente por 0,5 pulgadas (1,27 cm) aproximadamente por 5 pulgadas (12,7 cm) aproximadamente. La capacidad de procesamiento mejorada se puede determinar, por ejemplo, en forma de reducción en el par extrusor durante la composición, presión reducida en el moldeo por inyección, viscosidad reducida, y/o duración del ciclo disminuida.

Normalmente, una cantidad ignifugante de la combinación de al menos una fosforamida y al menos un ignifugante aditivo en las composiciones de la invención está en el intervalo de 0,008-5 partes aproximadamente, preferentemente de 0,1-25 partes aproximadamente de fósforo por 100 partes de materiales de resina (phr), siendo todos los porcentajes del presente documento en peso. La cantidad total de fosforamida y ignifugante aditivo está más habitualmente en el intervalo de 0,1-50 phr aproximadamente, preferentemente de 0,5-35 phr aproximadamente, y más preferentemente de 1-25 phr aproximadamente.

En una forma de realización de la presente invención también pueden estar presentes ignifugantes que contienen halógeno u otras especies que contienen halógeno y al menos una fosforamida (o una mezcla de fosforamida con otro ignifugante aditivo), particularmente incluyendo una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, que proporciona unas propiedades ignifugantes adecuadas y unas propiedades mejoradas inesperadas a temperatura elevada (como se mide, por ejemplo, mediante HDT o Tg de una fase de resina). Los ejemplos ilustrativos no limitantes de ignifugantes que contienen halógeno o especies que contienen halógeno incluyen ignifugantes bromados fosforamidas que contienen sustituyentes aromáticos halogenados. Debido a las regulaciones medioambientales se pueden preferir para ciertas aplicaciones composiciones exentas de cloro y exentas de bromo. Por tanto, en una forma de realización preferida la presente invención incluye composiciones que comprenden una resina termoplástica, al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, y un ignifugante aditivo, dichas composiciones que están esencialmente exentas de cloro y bromo. En este contexto esencialmente exento significa que se han añadido especies que no contienen cloro o bromo a las composiciones en su formulación. En otra de sus formas de realización la presente invención incluye artículos obtenidos a partir de dichas composiciones exentas de cloro o exentas de bromo.

Las composiciones de la invención también pueden contener otros aditivos convencionales incluyendo estabilizantes, inhibidores, plastificantes, cargas, agentes de liberación de moldes, y agentes anti-goteo. Los agentes anti-goteo están ilustrados por polímeros o copolímeros de tetrafluoroetileno, incluyendo mezclas con otros polímeros tales como poliestireno-co-acrilonitrilo (a veces denominado en el presente documento copolímero de estireno-acrilonitrilo).

Una característica principal de las composiciones preferidas de la invención es sus propiedades mejoradas a temperatura elevada. Éstas se demuestran por el hecho de que la reducción de la temperatura de transición vítrea (Tg) presentada como resultado de la incorporación de una fosforamida en la composición es sustancialmente inferior que la reducción correspondiente presentada en mezclas que contienen, por ejemplo, ésteres de fosfato tales como bis(diarilfosfatos) de compuestos dihidroxiaromáticos. Esto es evidente cuando una fosforamida se compara con el éster de fosfato orgánico en cantidades adecuadas para proporcionar una resistencia a la llama aumentada cuando se mide, por ejemplo, en el procedimiento de prueba UL-94. En el caso de mezclas con fases separadas tales como mezclas de policarbonato-ABS, la reducción en la Tg se aprecia en la fase de policarbonato.

La experiencia ha demostrado que las propiedades de retardo de la llama de un compuesto basado en fosfato incluido en una composición de resina generalmente son proporcionales a la cantidad de fósforo en la composición en lugar de la cantidad del propio compuesto. Así, pesos iguales de dos aditivos con pesos moleculares diferentes pero las mismas propiedades de retardo de la llama pueden producir resultados en UL-94 diferentes, pero cantidades de los dos aditivos que contribuyen en la misma proporción de fósforo a la composición de resina producirán los mismos resultados en UL-94. Por otra parte, otras propiedades físicas tales como una resistencia a la temperatura elevada dependen de la cantidad del propio compuesto y son relativamente independientes de la proporción de fósforo en ella. Por esta razón, la dependencia del retardo de la llama y la resistencia a la temperatura elevada de composiciones que contienen dos compuestos basados en fósforo pueden no seguir el mismo patrón.

No obstante, se ha demostrado con respecto a las fosforamidas preferidas empleadas según la presente invención que sus propiedades superiores de retardo de la llama y resistencia a la temperatura elevada son coherentes. Así, por ejemplo, proporciones de bis(di-2,6-xililfosfato) de resorcinol eficaces para conferir un tiempo de extinción de la llama adecuado a ciertas composiciones de resina son similares a aquellas producidas por una bis(2,6-xilil)-fosforamida típica a un nivel de fósforo esencialmente equivalente, pero la bisfosforamida tiene una tendencia a reducir la temperatura de distorsión al calor (HDT) sustancialmente inferior a pesar de la cantidad ligeramente superior del aditivo de relleno.

ES 2 289 818 T3

Es claro que la presente invención también proporciona procedimientos para incrementar la temperatura de distorsión térmica de composiciones resistentes a llama que contienen una cantidad de al menos una fosforamida y al menos un ignifugante aditivo eficaz para dar a la composición una valoración de la llama de al menos V-2, preferentemente de al menos V-1, lo más preferentemente V-0, en el protocolo UL-94, en el que el procedimiento comprende la combinación de al menos una resina termoplástica, al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C aproximadamente, preferentemente de al menos 10°C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 20°C aproximadamente; y al menos un ignifugante aditivo. En una forma de realización preferida la invención también proporciona procedimientos para incrementar la temperatura de distorsión térmica de composiciones resistentes a la llama exentas de cloro y exentas de bromo como se ha descrito en la frase anterior. El procedimiento se puede usar para incrementar la temperatura de distorsión térmica de composiciones que comprenden esencialmente una única fosforamida o una mezcla de dos o más tipos diferentes de fosforamida, y aquellas que comprenden esencialmente un único ignifugante aditivo, o una mezcla de dos o más tipos diferentes de ignifugante aditivo. A menudo se prefieren las composiciones que contienen esencialmente una única fosforamida y un único ignifugante aditivo. En el presente documento se han descrito resinas termoplásticas útiles. Las resinas termoplásticas especialmente preferidas son policarbonato, más especialmente policarbonato basado en bisfenol A, y mezclas de policarbonato, especialmente mezclas de policarbonato-SAN-ABS, y mezclas de policarbonato-ABS, en las que la cantidad de ABS normalmente puede variar entre el 1 aproximadamente y el 45% en peso aproximadamente. Una fosforamida especialmente preferida es N,N'-bis[di-(2,6-xilil)-fosforil]-piperacina. También debe ser claro que la presente invención incluye composiciones preparadas mediante los procedimientos así como artículos preparados a partir de las composiciones.

Los procedimientos de preparación para las composiciones de la invención son los normales de aquellos empleados para mezclas de resina. Pueden incluir etapas tales como mezcla en seco seguido de procesamiento en fundido, esta última operación realizándose frecuentemente en condiciones continuas tal como mediante extrusión. Después del procesamiento en fundido, las composiciones se moldean en muestras de prueba mediante medios convencionales tales como moldeo por inyección.

La adición de al menos una fosforamida y al menos un ignifugante aditivo a las composiciones de la presente invención puede ser mezclando juntos todos los componentes de la mezcla antes del procesamiento en fundido. Alternativamente, uno cualquiera, o ambos de la al menos una fosforamida y el al menos un ignifugante aditivo se pueden combinar con al menos un componente de la mezcla de resina en forma de concentrado en una etapa de procesamiento previa. Esos concentrados a menudo se preparan mediante procesamiento en fundido. A continuación el concentrado se puede combinar con los restantes componentes de la mezcla.

Las diversas formas de realización de la invención incluyen mezclas simples que comprenden al menos una resina termoplástica y al menos una fosforamida y al menos un ignifugante aditivo, y también composiciones en las que uno o más de dichos materiales han experimentado una reacción química, por sí mismos o en combinación con otro componente de la mezcla. Cuando se especifican las proporciones, se aplican a los materiales incorporados originalmente en lugar de aquellos que permanecen después de cualquiera de esas reacciones.

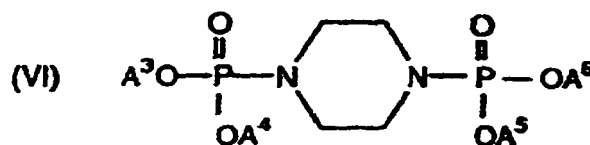
En otra de sus formas de realización la presente invención comprende artículos de fabricación preparados a partir de las composiciones descritas inmediatamente. Esos artículos pueden ser transparentes, translúcidos, u opacos dependiendo de la composición de la mezcla. Dichos artículos se pueden preparar mediante cualquier medio conveniente conocido en la técnica. Los medios típicos incluyen, pero no están limitados a, moldeo por inyección, formación en caliente, moldeo por soplado, y calandrado. Los artículos especialmente preferidos incluyen yugos de desviación enrollados indirectos y directos para todas las aplicaciones de tubos de rayos catódicos incluyendo televisores y monitores de ordenador, yugos de desviación de tipo rendija, yugos de desviación de rollo en molde, placas posteriores de televisión, estaciones de acoplamiento, pedestales, lunetas, paletas, equipos electrónicos tales como interruptores, carcasas para interruptores, enchufes, carcasas para enchufes, conectores eléctricos, dispositivos de conexión, clavijas; carcasas para equipos electrónicos tales como cajas de televisión, carcasas de ordenador, incluyendo ordenadores de sobremesa, ordenadores transportables, ordenadores portátiles, ordenadores de mano; carcasas de monitor, carcasas de impresora, teclados, carcasas de máquinas de fax, carcasas de copiadoras, carcasas de teléfonos, carcasas de teléfonos móviles, carcasas de emisores y/o receptores de radio, elementos fijos de luces e iluminación, cargadores de baterías, carcasas de baterías, carcasas de antenas, transformadores, módems, cartuchos, dispositivos de interfaces de redes, disyuntores de circuitos, carcasas de medidores, paneles para aparatos húmedos y secos tales como lavavajillas, lavadoras, secadoras, frigoríficos; armazones de calefacción y ventilación, ventiladores, carcasas de aires acondicionados, revestimientos y ajustes para aplicaciones interiores y exteriores tales como transporte público incluyendo trenes, metros, autobuses; componentes eléctricos automotores.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes son en peso. La viscosidad intrínseca se determinó en cloroformo a 25°C. Los valores de HDT se determinaron a 264 psi (1820 kPa) según el procedimiento ASTM D648. Los ejemplos 5-9 y 11-41 son comparativos.

Ejemplo 1

Se prepararon mezclas de diversas cantidades de un homopolicarbonato de bisfenol A, 6,5 partes de un copolímero ABS injertado con un alto contenido en caucho disponible comercialmente y 9 partes de un copolímero SAN disponible comercialmente en condiciones idénticas mezclando en un mezclador Henschel seguido por la extrusión en un extrusor de husillo doble y se moldearon en muestras de prueba. Las mezclas también contenían aditivos convenciona-

les incluyendo 0,4 partes de politetrafluoroetileno disperso en copolímero de estireno-acrilonitrilo como agente anti-goteo, que no se considera en la determinación de las proporciones, y diversas cantidades de los siguientes aditivos ignifugantes basados en fosforilo: N,N'-bis-[di-(2,6-xilil)fosforil]piperacina (XPP), un compuesto según la fórmula VI:



en la que cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenilo; N,N'-bis(neopentilendioxifosforil)piperacina (NPP), un compuesto de estructura similar pero en el que cada par de restos A sobre cada átomo de fósforo (por ejemplo, el par A3 y A4) es un resto neopentilo puente; N,N'-bis(difenilfosforil)piperacina (PPP), un compuesto de estructura similar pero en el que cada resto A es un resto fenilo; y bis(difenilfosfato) de resorcinol (RDP) y bis(difenilfosfato) de bisfenol A (BPADP), dos ésteres de fosfato convencionales. Se determinaron los FOT (tiempos de extinción de la llama totales para la primera y segunda ignición para 5 barras de 0,125 pulgadas (0,3175 cm) de grosor) y la Tg de la fase policarbonato de cada muestra de prueba y los resultados se dan en la Tabla I.

TABLA I

Muestra	Base	1	2	3	4	5
Policarbonato, partes	81,3	72,2	76,9	73,9	73,6	71,6
FR, identidad	Ninguno	XPP	NPP	PPP	RDP	BPADP
FR, phr	0	12,4	6,9	10,4	10,7	13,2
FR, phr P	0	1,16	1,11	-	0,97	1,02
FR, % P	0	1,02	1,01	1,04	1,03	1,04
FOT, s	Se quema	19,4	84	-	20,3	27,3
Tg, °C	147	131	149	121	111	112

Es evidente que las composiciones de esta invención tenían unos FOT significativamente reducidos y una Tg que difiere de aquella del policarbonato (147°C) en una composición base que no contiene una fosforamida o éster de fosfato mediante un incremento aceptable. La muestra 2 tenía una Tg esencialmente igual dentro del error experimental a aquella del policarbonato en la composición base pero los FOT eran apreciablemente superiores a aquellos obtenidos con XPP. La muestra 3 que utiliza PPP tenía una Tg significativamente inferior a aquella de XPP y NPP, aunque presentaba unos FOT similares a los obtenidos con XPP. No se esperaba que las composiciones que contienen XPP (por ejemplo, muestra 1) presentaran unos FOT tan superiores en comparación con las composiciones que contienen NPP (por ejemplo, muestra 2), y ese gran incremento en la Tg del policarbonato en comparación con las composiciones que contienen PPP (por ejemplo, muestra 3). Las muestras 4 y 5, que emplean ignifugantes convencionales (FR), tenían unas Tg inaceptablemente bajas para muchas aplicaciones comerciales. Las variaciones en el contenido de FR en términos de phr de FR total y de fósforo no se consideran importantes desde el punto de vista de las propiedades.

Ejemplo 2

En la misma composición base usada para el Ejemplo 1, se preparó una composición que contiene 4,5 partes de RDP y 5,7 de XPP. La composición resultante tiene un tiempo de extinción de la llama de 17 segundos y el policarbonato tenía una Tg de 127°C. La temperatura de transición vítrea es superior para esta composición de lo esperado en relación a los resultados obtenidos en las muestras 1 y 4.

Ejemplo 3

Se prepararon mezclas de 62 partes de un poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenéter) disponible comercialmente y 38 partes de un HIPS disponible comercialmente y se moldearon en condiciones idénticas similares a aquellas del Ejemplo 1. Las mezclas también contenían aditivos convencionales incluyendo 0,21 partes de politetrafluoroetileno/copolímero de estireno-acrilonitrilo como agente anti-goteo, que no se consideró en la determinación de las proporciones, y 20,5 phr de XPP, RDP y BPADP como aditivos ignifugantes basados en fosforilo. Se determinaron los FOT (tiempos de

ES 2 289 818 T3

extinción de la llama totales para la primera y segunda ignición para 5 barras de 0,06 pulgadas (1,44 mm) de grosor) y la temperatura de distorsión al calor (HDT) de cada muestra de prueba y los resultados se dan en la Tabla II.

TABLA II

Muestra	6	7	8
FR, identidad	XPP	RDP	BPADP
FR, phr P	1,92	1,85	1,58
FOT, s	24	21	37
HDT, °C	223,9	177,9	190,5

De nuevo, es evidente que la composición de la invención (muestra 6) tiene unas propiedades FR aceptables y una HDT significativamente superior a las composiciones que contienen aditivos FR convencionales, indicando propiedades a temperatura elevada superiores.

Ejemplo 4

Se preparó una mezcla de 40 partes de un poli(2,6-dimetil-1,4-feniléneter) disponible comercialmente y 60 partes de un HIPS disponible comercialmente y se moldeó en condiciones similares a aquellas del Ejemplo 3, usando N,N'-bis[di-(2,6-xilil)fosforil]piperacina (XPP) como material ignifugante esencialmente en la misma proporción. El FOT observado fue de 34 segundos.

Ejemplo 5

Se preparó un HIPS disponible comercialmente, que contiene opcionalmente poli(2,6-dimetil-1,4-feniléneter) y/o un elastómero de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, y se moldeó en condiciones similares a aquellas del Ejemplo 1, usando N,N'-bis[di-(2,6-xilil)fosforil]piperacina (XPP) como material ignifugante. Las composiciones y los tiempos de extinción de la llama (FOT, como se ha definido anteriormente para la Tabla I) se proporcionan en la Tabla III.

TABLA III

Muestra	Base	9	10	11	12	13
HIPS, partes	100	90	70	65	72	78,5
PPE, partes	0	0	0	25	7	3,5
Caucho, partes	0	0	0	0	2	3,5
XPP, partes	0	10	30	10	19	14
FOT, s	Se quema	320	135	400	215	315
HDT, °C, 264 psi (1820 kPa)	86	74	68	79	71	73

Como se observa en los datos anteriores, las fosforamidas como las descritas en el presente documento son eficaces en la reducción del tiempo de extinción de la llama de HIPS, opcionalmente en presencia de PPE y/o caucho. No se esperaba que los tiempos de extinción de la llama mejorasen tan drásticamente, es decir, se redujesen, con la adición de

ES 2 289 818 T3

la fosforamida para dar el material V-2 en la clasificación UL-94. Tampoco se esperaba que la HDT fuese tan elevada para las composiciones que contienen la fosforamida.

Ejemplo 6

Se prepararon mezclas de 90 partes de un policarbonato de bisfenol A disponible comercialmente que contienen 10 partes de RDP o XPP. Las mezclas también contenían aditivos convencionales, incluyendo un filtro UV y un antioxidante, que no se consideran en la determinación de las proporciones. Las composiciones se extrudieron y se moldearon en muestras transparentes. Se determinaron las propiedades ópticas (según el ASTM 1003-61), incluyendo el % de transmisión, el índice de amarillamiento, y la turbidez, y la Tg de la fase policarbonato para muestras de prueba de cada mezcla. Los resultados se dan en la Tabla IV junto con resultados para una composición comparable que contiene esencialmente el 100% del mismo policarbonato y sin ignífugo añadido.

TABLA IV

Muestra	Base	14	15
Policarbonato	100	90	90
RDP	0	10	0
XPP	0	0	10
Tg, °C	149	111	131
Transmisión, %	90,1	88,3	89,5
Turbidez	0,7	3,3	0,7
Índice de amarillamiento	2,24	3,18	4,16

Los datos anteriores muestran que la composición que contiene XPP tiene el mismo % de transmisión y turbidez que una muestra de policarbonato esencialmente puro, y un índice de amarillamiento aceptable. Comparado con la muestra base, la reducción en la Tg del policarbonato es de sólo 18°C para la muestra que contiene XPP comparado con los 38°C para la muestra que contiene RDP.

Ejemplo 7

Se preparó una mezcla de 26,5 partes de un primer homopolicarbonato de bisfenol A, 61,8 partes de un segundo homopolicarbonato de bisfenol A con un peso molecular medio en peso del 71% aproximadamente de aquel del primer homopolicarbonato de bisfenol A, 4 partes de copolímero ABS en bruto disponible comercialmente, y 5 partes de XPP mezclando en un mezclador Henschel seguido por la extrusión en un extrusor de husillo doble y se moldeó en las muestras de prueba. La mezcla también contenía 2,75 partes de aditivos convencionales incluyendo dióxido de titanio y politetrafluoroetileno dispersos en un copolímero de estireno-acrilonitrilo como agente anti-goteo. La medición de la Tasa de volumen fundido (260°C y 5 kg de peso aplicado) para la mezcla dio un valor de 24,9 cm³ por 10 minutos. La mezcla mostró una viscosidad fundida a 280°C de 390 Pascal-segundo (Pa·s) a una tasa de cizalladura de 100 s⁻¹, 220 Pa·s a una tasa de cizalladura de 1500 s⁻¹, y 72 Pa·s a una tasa de cizalladura de 10.000 s⁻¹. Los FOT observados (tiempos de extinción de la llama totales para la primera y segunda ignición para 5 barras de 0,06 pulgadas (1,44 mm) de grosor) fue de 21,5 segundos. Una prueba de presión de bola llevada a cabo sobre las muestras de prueba a 125°C según el protocolo de prueba IEC 695-10-2 (1995-08) dio un diámetro de punción 1,6 milímetros (mm). Normalmente, para la mayoría de aplicaciones es deseable un valor inferior a 2 mm.

Ejemplo 8

Se preparó una mezcla de 64,3 partes de homopolicarbonato de bisfenol A, 16 partes de un copolicarbonato que comprende el 45% molar de bisfenol A y el 55% molar de 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol (APEC 9371 obtenido de Bayer Corp.); 4 partes de un copolímero ABS injertado con un alto contenido en caucho disponible comercialmente; 6 partes de un copolímero SAN disponible comercialmente, y 9 partes de XPP mezclando en un mezclador Henschel seguido por la extrusión en un extrusor de husillo doble y se moldeó en las muestras de prueba. La mezcla también contenía 0,7 partes de aditivos convencionales incluyendo politetrafluoroetileno disperso en copolímero de estireno-acrilonitrilo como agente anti-goteo. La mezcla presentó una temperatura de transición vítrea de 139°C. El FOT observado (tiempos de extinción de la llama totales para la primera y segunda ignición para 5 barras de 0,06 pulgadas (1,44 mm) de grosor) fue de 24 segundos.

ES 2 289 818 T3

Ejemplo 9

5 Se preparó la misma composición del Ejemplo 8 excepto que se usó 16 partes de un copolicarbonato que comprende el 65% molar de bisfenol A y el 35% molar de 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexiliden)difenol (APEC 9351 obtenido de Bayer Corp.). La mezcla presentaba una temperatura de transición vítrea de 140°C. El FOT observado (tiempos de extinción de la llama totales para la primera y segunda ignición para 5 barras de 0,06 pulgadas (1,44 mm) de grosor) fue de 21 segundos.

Ejemplo 10

10 Se preparó una mezcla de 58,8 partes de homopolicarbonato de bisfenol A, 25 partes de un copolicarbonato que comprende el 65% molar de bisfenol A y el 35% molar de 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexiliden)difenol (APEC 9351 obtenido de Bayer Corp.); 4 partes de un copolímero ABS injertado con un alto contenido en caucho disponible comercialmente; 2 partes de un copolímero SAN disponible comercialmente, 5 partes de CLAYTONE HY, y 9 partes de XPP mezclando en un mezclador Henschel seguido por la extrusión en un extrusor de husillo doble y se moldeó en las muestras de prueba. La mezcla también contenía 0,7 partes de aditivos convencionales incluyendo politetrafluoroetileno disperso en copolímero de estireno-acrilonitrilo como agente anti-goteo. La mezcla presentó una temperatura de transición vítrea de 140°C. El FOT observado (tiempos de extinción de la llama totales para la primera y segunda ignición para 5 barras de 0,06 pulgadas (1,44 mm) de grosor) fue de 19 segundos.

Ejemplos 11-25

25 Se prepararon mezclas de 88 partes de homopolicarbonato de bisfenol A disponible comercialmente, 6 partes de un copolímero ABS injertado con un alto contenido en caucho disponible comercialmente y 4,5 partes de un copolímero SAN disponible comercialmente en condiciones similares a aquellas usadas para el Ejemplo 1. Las mezclas también contenían aditivos convencionales, incluyendo 0,5 partes de politetrafluoroetileno disperso en copolímero de estireno-acetonitrilo como agente anti-goteo, que no se consideró en la determinación de las proporciones. Las mezclas también contenían diversas cantidades (en phr) de XPP y ignifugantes aditivos. Las composiciones, los tiempos de extinción de la llama (FOT, como se ha definido anteriormente para la Tabla I), y las valoraciones UL-94 se proporcionan en la Tabla V.

35 (Tabla pasa a página siguiente)

TABLA V

Material, phr	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
XPP	10, 4	8,1	8,1	8,2	8,3	8,1	8,1	8,2	8,1	8,1	8,1	8,1	8,2	8,2	8,3
Óxido de antimonio	0	0	0,5	1,1	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fosfato de boro	0	0	0	0	0	0,2 7	0,5 5	1,1	0	0	0	0	0	0	0
Organoclay HY	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2 7	0,5 5	0	0	0	0	0
Organoclay APA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,2 7	0,5 5	0	0	0
PPS*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,1	2,2	4,6
FOT s	30	70	20	4	10 9	30	42	35	7	35	15	27	24	53	67
Valorac. UL 94	V-0	V-1	V-0	V-0	V-2	V-0	V-1	V-1	V-0	V-1	V-0	V-1	V-0	V-1	V-1

*PPS = Sulfuro de polifenileno

ES 2 289 818 T3

Las muestras 11 y 12 son muestras control que contienen dos cantidades diferentes de XPP y sin ignifugante aditivo. Se puede ver que la valoración UL-94 cambia de V-0 a V-1 cuando se usa una menor cantidad de XPP en la muestra control 12. Las muestras que contienen el ignifugante aditivo demuestran que se pueden preparar composiciones con valoraciones UL-94 aceptables mediante el procedimiento de la invención. Las composiciones que contienen ciertas cantidades de ignifugante aditivo tienen una valoración UL-94 que es tan buena como la valoración para la muestra control 11 aunque contienen sólo tanto XPP como la muestra control 12.

Ejemplos 26-32

Se prepararon mezclas de 25 partes de un policarbonato de bisfenol A con un peso molecular medio en peso de 30.000 aproximadamente y 75 partes de un policarbonato de bisfenol A con un peso molecular medio en peso inferior. Las mezclas contenían diversas cantidades de XPP, y de difenilsulfona-3-sulfonato de potasio (denominado "KSS") como ignifugante aditivo. Las mezclas también contenían aditivos convencionales que no se consideran en la determinación de las proporciones. Las composiciones se extrudieron y moldearon en muestras transparentes. Se determinaron los tiempos de extinción de la llama totales para la primera y segunda ignición para 5 barras de cada muestra usando barras de 0,060 pulgadas (1,44 mm) de grosor y de 0,125 pulgadas (0,3175 cm) de grosor. Se determinaron las propiedades ópticas, incluyendo el índice de amarillamiento (según el ASTM D1925) y la turbidez (según el ASTM 1003) para las muestras de prueba de cada una de las mezclas. Los resultados se dan en la Tabla VI junto con los resultados para una composición control (muestra 24) que contiene la misma mezcla de policarbonato y un ignifugante policarbonato bromado disponible comercialmente (PC-B).

TABLA VI

Material, phr	26	27	28	29	30	31	32
PC-B	0,5	0	0	0	0	0	0
KSS	0,25	0,15	0,05	0,05	0,25	0,05	0,15
XPP	0	0,5	0,1	0,9	0,9	0,1	0,5
FOT-a, s	19	26	36	64	61	25	35
FOT-b, s	24	34	56	83	31	48	53
Índice de amarillamiento	2	2,5	2,3	2,8	3,4	1,8	2
Turbidez	1	0,6	0,7	0,5	1	0,5	0,5
FOT-a = medido sobre barras de prueba de 0,125 pulgadas (0,3175 cm) de grosor							
FOT-b = medido sobre barras de prueba de 0,060 pulgadas (1,44 mm) de grosor							

Los datos muestran que se pueden preparar mezclas con valores de FOT aceptables mediante el procedimiento de la invención. Las muestras que contienen XPP y el ignifugante aditivo demuestran propiedades ópticas comparables a aquellas para una mezcla similar que contiene solamente un ignifugante bromado disponible comercialmente.

Ejemplos 33-41

Se prepararon mezclas de un homopolicarbonato de bisfenol A, un copolímero ABS injertado con un alto contenido en caucho disponible comercialmente y un copolímero SAN disponible comercialmente en condiciones similares a aquellas usadas para el Ejemplo 1. Las mezclas también contenían 0,7 partes de aditivos convencionales, incluyendo politetrafluoroetileno disperso en copolímero de estireno-acrilonitrilo como agente anti-goteo, que no se consideran en la determinación de las proporciones. Las mezclas también contenían diversas cantidades (en phr) de XPP, CLAY-TONE HY, y una polifenilsulfona disponible comercialmente (RADEL R disponible en Amoco Chemical Co.) como retardantes de la llama aditivos. Las composiciones, tiempos de extinción de la llama (FOT, según se ha definido anteriormente para la Tabla I), las valoraciones UL-94, y los Índices de oxígeno limitante se proporcionan en la Tabla VII.

ES 2 289 818 T3

TABLA VII

Material	33	34	35	36	37	38	39	40	41
PC	77,8	70,3	77,8	73,8	65,8	73,8	77,8	77,8	79,3
ABS	4	8	4	4	8	4	4	8	7
SAN	6	2	2	6	6	6	2	6	2
XPP	9	9	5	5,5	9	5,5	5	5	9
Organoclay HY	0,5	0	0,5	0	0,5	0	0,5	0,5	0
PPSO*	2	10	10	10	10	10	10	2	2
FOT, s	14	30	30	70	53	52	43	240	24
Valoración UL 94	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	-	V-0
LOI	34	-	35,9	-	-	-	-	30	-

* Polifenilsulfona

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende los siguientes y cualquiera de sus productos de reacción:

5 a) una resina termoplástica seleccionada del grupo constituido por (i) resinas de policarbonato y mezclas que contienen al menos una resina de policarbonato, (ii) resinas de polifeniléneter y mezclas que contienen al menos una resina de polifeniléneter, (iii) una resina de poliestireno y mezclas que contienen una resina de poliestireno, (iv) una resina copolimérica que contiene estireno y mezclas que contienen una resina copolimérica que contiene estireno; (v) una resina copolimérica de injerto que contiene estireno y mezclas de una resina copolimérica de injerto que contiene estireno; y (vi) una resina de poliestireno de alto impacto y mezclas que contienen una resina de poliestireno de alto impacto, y

15 b) al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C con la fórmula:



25 en la que:

30 Q1 es oxígeno o azufre;

R1 es un resto amina, y

R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi, o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina; y

35 c) al menos un compuesto ignifugante aditivo que comprende al menos un miembro polimérico o no polimérico seleccionado del grupo constituido por ésteres de fosfato, ésteres de tiofosfato, ésteres de fosfonato, ésteres de tiofosfonato, ésteres de fosfinato, ésteres de tiofosfinato, fosfinas, óxidos de fosfina, óxidos de tiofosfina y sales de fosfonio.

40 2. La composición de la reivindicación 1 en la que al menos una fosforamida tiene un punto de transición vítrea de al menos 10°C.

45 3. La composición de la reivindicación 1 en la que toda la fosforamida del componente b) tiene un punto de transición vítrea de al menos 10°C.

4. La composición de la reivindicación 1 en la que al menos una fosforamida tiene un punto de transición vítrea de al menos 20°C.

50 5. La composición de la reivindicación 1 en la que toda la fosforamida del componente b) tiene un punto de transición vítrea de al menos 20°C.

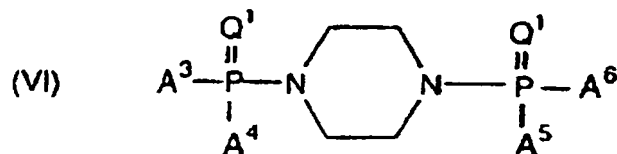
55 6. La composición de la reivindicación 1 en la que la resina termoplástica se selecciona del grupo constituido por una resina de poliestireno de alto impacto, poliestireno sindiotáctico, mezclas de polifeniléneter/resina de poliestireno de alto impacto, mezclas de polifeniléneter/resina de poliestireno sindiotáctico, mezclas de policarbonato-SAN, mezclas de policarbonato-ABS, mezclas de policarbonato-SAN-ABS, y mezclas de policarbonato-poliéster.

60 7. La composición de la reivindicación 1 en la que la resina termoplástica es al menos una de policarbonatos, polifeniléneteres, poliestirenos de alto impacto, poliestirenos sindiotácticos, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y copolímeros de estireno-acrilonitrilo.

8. La composición de la reivindicación 1 en la que la resina termoplástica comprende al menos un policarbonato y ABS.

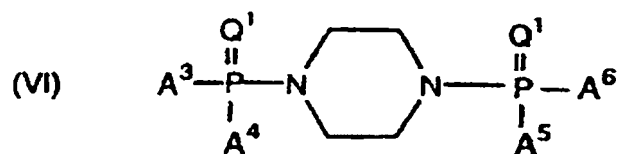
65 9. La composición de la reivindicación 8 en la que el al menos un policarbonato comprende policarbonato de bisfenol A y un copolicarbonato de bisfenol A y 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol.

10. La composición de la reivindicación 8 en la que la al menos una fosforamida comprende una fosforamida con la fórmula VI:



en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi o un resto 2,4,6-trimetilfenoxi.

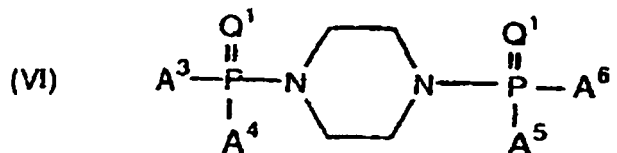
11. La composición de la reivindicación 8 en la que la al menos una fosforamida comprende una fosforamida con la fórmula VI:



en la que cada Q1 es oxígeno; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi.

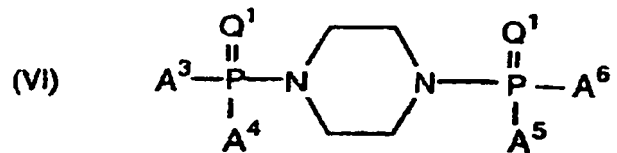
12. La composición de la reivindicación 1 en la que la resina termoplástica comprende polifeniléneter y una resina de poliestireno de alto impacto.

13. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida comprende una fosforamida con la fórmula VI:



en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi o un resto 2,4,6-trimetilfenoxi.

14. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida comprende una fosforamida con la fórmula VI:

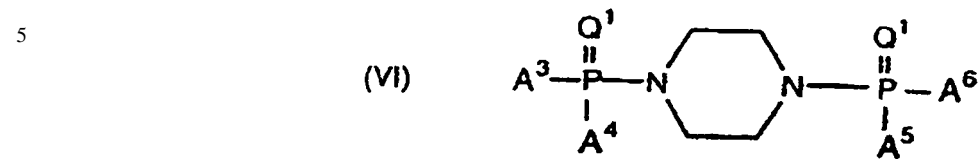


en la que cada Q1 es oxígeno; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi.

15. La composición de la reivindicación 1 en la que el ignifugante aditivo comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis(difenilfosfato) de bisfenol A, trifenilfosfatol y tricresilfosfato.

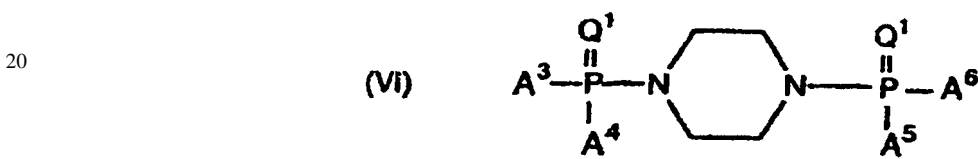
16. La composición de la reivindicación 1 en la que la combinación de fosforamida y ignifugante aditivo está presente en una cantidad eficaz para dar a la composición de resina una valoración de la llama de V-0, V-1, o V-2 en el protocolo Underwriters' Laboratory UL-94 cuando se mide sobre una muestra de prueba con unas dimensiones de 0,3175 cm por 1,27 cm por 12,7 cm.

17. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida comprende una fosforamida con la fórmula VI:



en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi o un resto 2,4,6-trimetilfenoxi.

18. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida comprende una fosforamida con la fórmula VI:



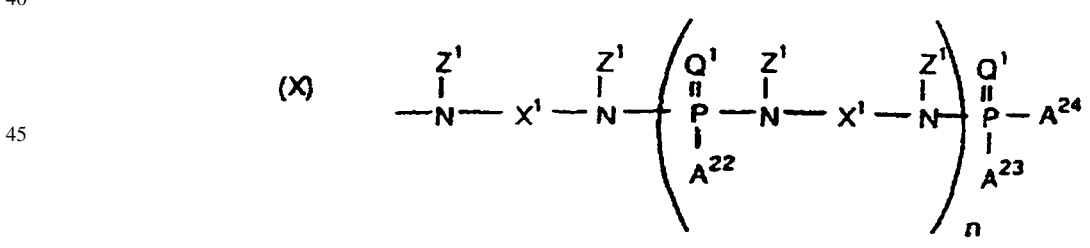
en la que cada Q1 es oxígeno; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi.

19. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida está presente en una cantidad eficaz para dar a la composición de resina una valoración de la llama de V-0, V-1, o V-2 en el protocolo Underwriters' Laboratory UL-94 cuando se mide sobre una muestra de prueba con unas dimensiones de 0,3175 cm por 1,27 cm por 12,7 cm.

20. La composición de la reivindicación 1 en la que la cantidad total de fósforo por 100 partes del material de resina está en el intervalo de 0,008-3 partes en peso.

21. La composición de la reivindicación 1 que está esencialmente exenta de cloro y bromo.

22. La composición de la reivindicación 1 en la que R1 es con la fórmula X:



en la que

cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre;

55 cada uno de A22-24 es independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina;

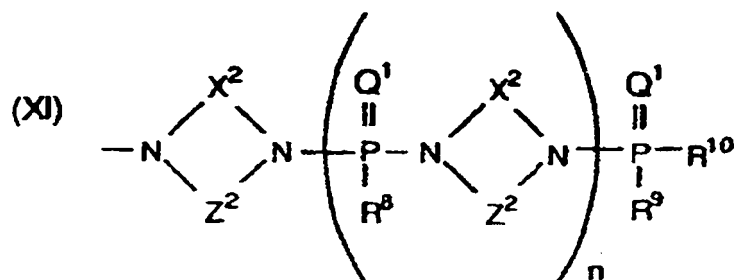
60 cada Z1 es un radical alquilo, un radical aromático, o un radical aromático que contiene al menos una sustitución alquilo;

65 cada X1 es un radical alquilideno, un radical aromático, o un radical aromático que contiene al menos una sustitución alquilo;

n está entre 0 y 5; y

R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina.

23. La composición de la reivindicación 1 en la que R1 es con la fórmula XI:



en la que

cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre;

cada X2 es alquilideno, arilo, o alquilarilo;

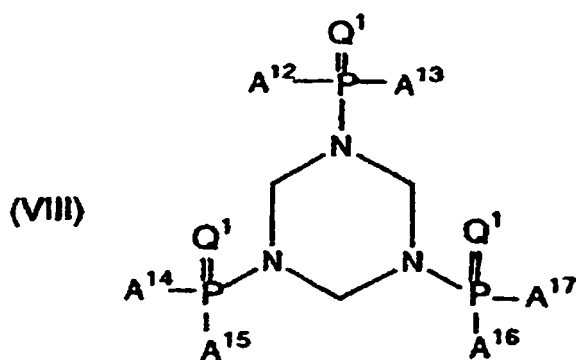
cada Z2 es alquilideno;

cada uno de R8, R9, y R10 es independientemente un resto alquiloxi, un resto ariloxi, un resto ariloxi que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina; y

n está entre 0 y 5; y

R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina.

24. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C es con la fórmula VIII:

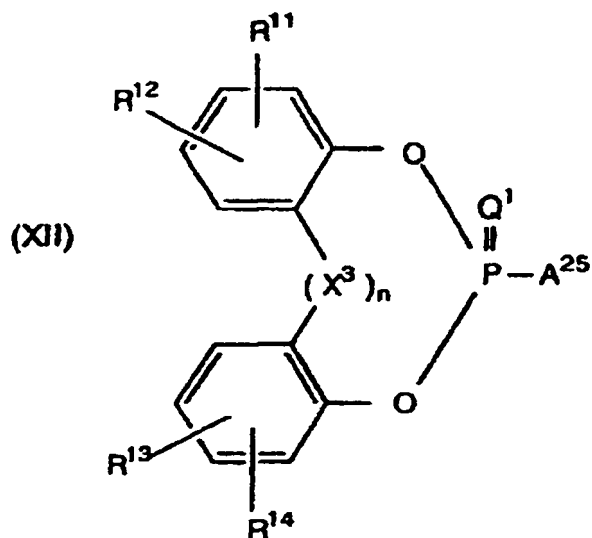


en la que

cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y

cada uno de A12-17 es independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina.

25. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C es con la fórmula XII:



en la que Q1 es oxígeno o azufre;

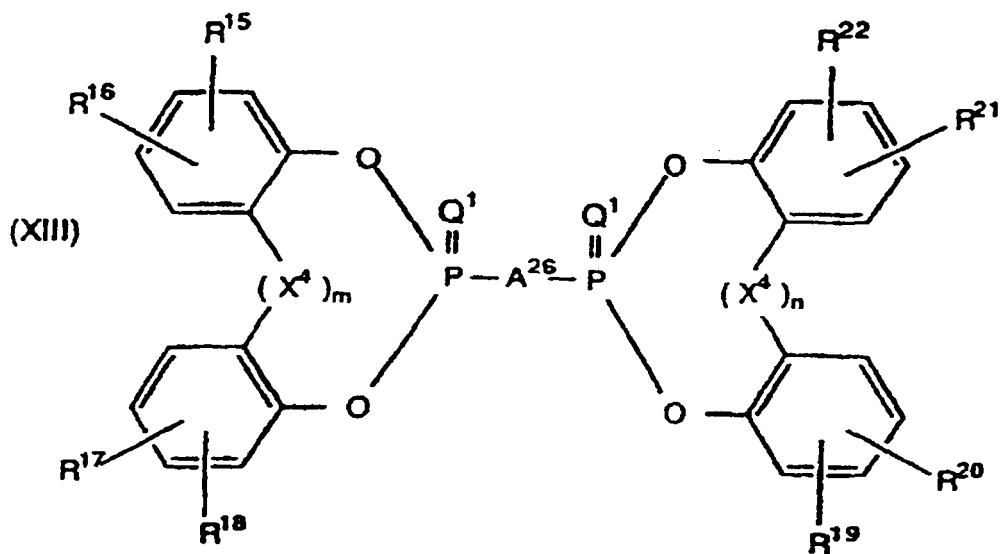
cada uno de R11-14 es independientemente hidrógeno o un radical alquilo,

X3 es un radical alquilideno,

n es 0 ó 1; y

A25 es un grupo procedente de una amina primaria o secundaria con radicales iguales o diferentes que pueden ser alifáticos, alicíclicos, aromáticos, o alquilarilo, o A25 es un grupo procedente de una amina heterocíclica, o A25 es un compuesto hidracina.

26. La composición de la reivindicación 1 en la que la al menos una fosforamida bis(cíclica) con un punto de transición vítrea de al menos 0°C es con la fórmula XIII:



en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre;

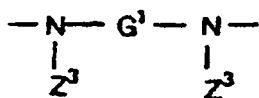
cada uno de R15-22 es independientemente hidrógeno o un radical alquilo;

ES 2 289 818 T3

X4 es un radical alquilideno; m y n son cada uno independientemente 0 ó 1; y

A26 es

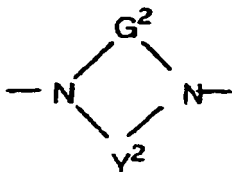
5



10

en la que G1 es azufre, un radical alquilideno, un radical arilo, o un radical alquilarilo, y cada Z3 es independientemente un radical alquilo o un radical arilo; o en la que A26 es

15



20

en la que G2 es alquilideno, arilo, o alquilarilo, e Y2 es alquilideno.

27. Una composición de resina constituida esencialmente por:

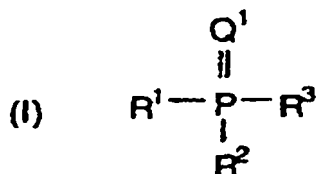
25

a) una resina termoplástica seleccionada del grupo constituido por (i) resinas de policarbonato y mezclas que contienen al menos una resina de policarbonato, (ii) resinas de polifenilenoéter y mezclas que contienen al menos una resina de polifenilenoéter, (iii) una resina de poliestireno y mezclas que contienen una resina de poliestireno, (iv) una resina copolimérica que contiene estireno y mezclas que contienen una resina copolimérica que contiene estireno; (v) una resina copolimérica de injerto que contiene estireno y mezclas de una resina copolimérica de injerto que contiene estireno; y (vi) una resina de poliestireno de alto impacto y mezclas que contienen una resina de poliestireno de alto impacto, y

30

b) al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C con la fórmula:

35



40

en la que:

Q1 es oxígeno o azufre;

R1 es un resto amina, y

50

R2 y R3 son cada uno independientemente un resto alquiloxi, alquiltio, ariloxi, o ariltio, o un resto ariloxi o ariltio que contiene al menos una sustitución alquilo; o un resto amina; y

c) al menos un compuesto ignífugo aditivo, como se ha definido en la reivindicación 1.

55

28. Un artículo fabricado a partir de la composición de la reivindicación 1.

29. El artículo de la reivindicación 28 que es una yunta de desviación para tubos de rayos catódicos, una yunta de desviación para televisores, yugos de desviación de tipo rendija, yugos de desviación de rollo en molde, placas posteriores de televisión, estaciones de acoplamiento, pedestales, lunetas, paletas, interruptores, carcasas para interruptores, enchufes, carcasas para enchufes, conectores eléctricos, dispositivos de conexión, clavijas; carcasas de televisión, carcasas de ordenador, carcasas de ordenadores de sobremesa, carcasas de ordenadores transportables, carcasas de ordenadores portátiles, carcasas de ordenadores de mano; carcasas de monitor, carcasas de impresora, teclados, carcasas de máquinas de fax, carcasas de copiadoras, carcasas de teléfonos, carcasas de teléfonos móviles, carcasas de emisores de radio, carcasas de receptores de radio, elementos fijos de luces, carcasas de cargadores de baterías, carcasas de baterías, componentes eléctricos automotores, carcasas de antenas, carcasas de transformadores, módems, cartuchos, carcasas de dispositivos de interfaces de redes, carcasas de disyuntores de circuitos, carcasas de medidores, paneles

60

65

ES 2 289 818 T3

para aparatos húmedos y secos, paneles para lavavajillas, paneles para lavadoras, paneles para secadoras, paneles para frigoríficos; armazones de calefacción y ventilación, ventiladores, carcasas de aires acondicionados, revestimientos y ajustes para transporte público; o revestimientos y ajustes para trenes, metros, autobuses.

5 30. Un procedimiento para incrementar la temperatura de distorsión térmica de una composición resistente a la llama que contiene una cantidad de al menos una fosforamida y al menos un ignifugante aditivo eficaz para dar a la composición una valoración de la llama de al menos V-2 en el protocolo Underwriters' Laboratory UL-94 cuando se mide sobre una muestra de prueba con unas dimensiones de 0,3175 cm por 1,27 cm por 12,7 cm, en el que el procedimiento comprende la combinación de al menos una resina termoplástica, al menos una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 0°C, y al menos un ignifugante aditivo, en el que la resina termoplástica, la fosforamida y el ignifugante aditivo son como se definido en la reivindicación 1.

15 31. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la composición tiene una valoración de la llama de al menos V-1.

32. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la composición tiene una valoración de la llama de al menos V-0.

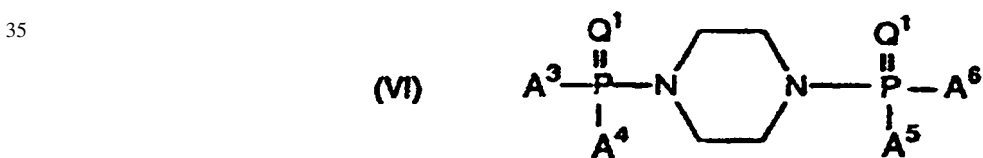
20 33. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la al menos una fosforamida tiene un punto de transición vítrea de al menos 10°C.

34. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la fosforamida tiene un punto de transición vítrea de al menos 10°C.

25 35. El procedimiento de la reivindicación 33 en el que la al menos una fosforamida tiene un punto de transición vítrea de al menos 20°C.

36. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la fosforamida tiene un punto de transición vítrea de al menos 20°C.

30 37. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la al menos una fosforamida comprende una fosforamida con la fórmula VI:



40 en la que cada Q1 es independientemente oxígeno o azufre; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi o un resto 2,4,6-trimetilfenoxi.

45 38. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la resina termoplástica es una resina de policarbonato o una mezcla que contiene al menos una resina de policarbonato.

50 39. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la resina termoplástica comprende al menos un policarbonato y ABS.

40. El procedimiento de la reivindicación 39 en el que el al menos un policarbonato comprende policarbonato de bisfenol A y un copolímero de bisfenol A y 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol.

55 41. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que el ignifugante aditivo comprende al menos un miembro seleccionado del grupo constituido por bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis(difenilfosfato) de bisfenol A, trifenilfosfatol y tricresilfosfato.

42. El procedimiento de la reivindicación 30 en el que la composición está esencialmente exenta de cloro y bromo.

60 43. La composición resistente a la llama de la reivindicación 42.

44. La composición resistente a la llama de la reivindicación 30.

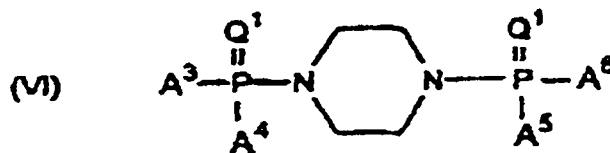
45. Una composición de resina que comprende lo siguiente y cualquiera de sus productos de reacción:

65 a) al menos una resina termoplástica seleccionada del grupo constituido por (i) resinas de policarbonato y mezclas que contienen al menos una resina de policarbonato, (ii) resinas de polifenilenoéter y mezclas que contienen al menos una resina de polifenilenoéter, (iii) una resina de poliestireno y mezclas que contienen una resina de poliestireno, (iv)

ES 2 289 818 T3

una resina copolimérica que contiene estireno y mezclas que contienen una resina copolimérica que contiene estireno; (v) una resina copolimérica de injerto que contiene estireno y mezclas de una resina copolimérica de injerto que contiene estireno; y (vi) una resina de poliestireno de alto impacto y mezclas que contienen una resina de poliestireno de alto impacto, y

b) una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 20°C con la fórmula VI:



en la que:

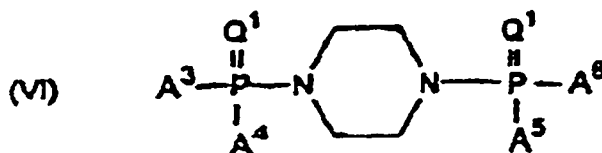
cada Q1 es oxígeno; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi; y

c) al menos un compuesto ignifugante aditivo polimérico o no polimérico seleccionado del grupo constituido por ésteres de fosfato, sales de fosfato, ésteres de fosfonato, sales de fosfonato, ésteres de fosfinato, sales de fosfinato, fosfinas, sales de fosfonio; óxidos de fosfina, sales de pirofosfato, sales de metafosfato, bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis(difenilfosfato) de bisfenol A, trifenilfosfatol y tricresilfosfato.

46. Un procedimiento para incrementar la temperatura de distorsión térmica de una composición resistente a la llama que contiene una cantidad de al menos una fosforamida y al menos un ignifugante aditivo eficaz para dar a la composición una valoración de la llama de al menos V-2 en el protocolo Underwriters' Laboratory UL-94 cuando se mide sobre una muestra de prueba con unas dimensiones de 0,3175 cm por 1,27 cm por 12,7 cm, en el que el procedimiento comprende la combinación de

a) al menos una resina termoplástica seleccionada del grupo constituido por (i) resinas de policarbonato y mezclas que contienen al menos una resina de policarbonato, (ii) resinas de polifeniléneter y mezclas que contienen al menos una resina de polifeniléneter, (iii) una resina de poliestireno y mezclas que contienen una resina de poliestireno, (iv) una resina copolimérica que contiene estireno y mezclas que contienen una resina copolimérica que contiene estireno; (v) una resina copolimérica de injerto que contiene estireno y mezclas de una resina copolimérica de injerto que contiene estireno; y (vi) una resina de poliestireno de alto impacto y mezclas que contienen una resina de poliestireno de alto impacto, y

b) una fosforamida con un punto de transición vítrea de al menos 20°C con la fórmula VI:



en la que:

cada Q1 es oxígeno; y cada resto A es un resto 2,6-dimetilfenoxi; y

c) al menos un compuesto ignifugante aditivo polimérico o no polimérico seleccionado del grupo constituido por ésteres de fosfato, ésteres de fosfonato, ésteres de fosfinato, fosfinas, óxidos de fosfina, bis(difenilfosfato) de resorcinol, bis(difenilfosfato) de bisfenol A, trifenilfosfatol y tricresilfosfato.