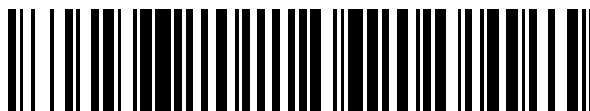


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 522**

51 Int. Cl.:

C08G 63/692 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2009** **E 09717203 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014** **EP 2144950**

54 Título: **Retardante de llama exento de halógenos**

30 Prioridad:

06.03.2008 DE 102008012806

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

03.10.2014

73 Titular/es:

SCHILL + SEILACHER GMBH (100.0%)
Schönaicher Strasse 205
71032 Böblingen, DE

72 Inventor/es:

GLAUNER, UDO;
STORZER, UWE;
KELLER, HOLGER y
RIECKERT, HORST

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 502 522 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

Retardante de llama exento de halógenos.

- 5 La invención se refiere a un retardante de llama exento de halógenos, así como a una composición polimérica termoplástica, especialmente basada en poliamidas o poliésteres, que contiene el retardante de llama exento de halógenos. La composición polimérica termoplástica es especialmente adecuada para la producción de fibras poliméricas en el procedimiento de hilado en estado fundido.
- 10 Para la producción de polímeros termoplásticos ignífugos es deseable, por motivos económicos, usar retardantes de llama no reactivos, puesto que estos pueden introducirse mediante un mezclado físico simple o por disolución en un polímero base. La producción de polímeros termoplásticos ignífugos con retardantes de llama reactivos siempre requiere al menos una o más etapas químicas que, por regla general, se llevan a cabo durante la producción del polímero base.
- 15 Mientras que los retardantes de llama no reactivos permiten un denominado control del procedimiento de adición tardía, en el que retardante de llama se mezcla con el polímero base, por norma general, un poco antes del procesamiento, normalmente no es posible llevar a cabo un control del procedimiento mediante el uso de retardantes de llama reactivos durante la extrusión, puesto que se reducen estas reacciones químicas con el
- 20 polímero base y, en función de las condiciones de presión y temperatura reinantes, en la mayoría de los casos activan la degradación de polímeros.

- Para la producción de poliamidas dotadas de ignifugidad desde hace mucho tiempo se encuentran ya en aplicación técnica toda una serie de retardantes de llama no reactivos. Sin embargo, estos se basan, la mayoría de las veces,
- 25 en sustancias que contienen halógeno o antimonio, que recientemente han sido objeto de críticas por parte del público debido a su negativo potencial ecotoxicológico o genotoxicológico. Por este motivo, está en aumento el uso de retardantes de llama no reactivos exentos de halógenos o antimonio, como, por ejemplo, fósforo rojo, melaminpolifosfato, melamincianurato o fosfinato de aluminio, tal y como se describen en el documento EP 1 070 754, y que, frente a las sustancias que contienen halógeno y antimonio, destacan considerablemente por sus
- 30 propiedades toxicológicas favorables.

- Sin embargo, todos los retardantes de llama anteriores únicamente son adecuados de manera limitada en el procedimiento de hilado en estado fundido que se utiliza para la producción de fibras de poliamidas o poliéster. Los retardantes de llama halogenados pueden dañar notablemente las hileras en las condiciones de temperatura y
- 35 presión habituales de hilado. En cambio, el melaminpolifosfato, melamincianurato o fosfinato de aluminio no son suficientemente solubles en poliamidas o poliésteres, por lo que se produce una distribución no homogénea del retardante de llama en el polímero base. Esto provoca especialmente alteraciones en el hilado en estado fundido, puesto que obstruyen las hileras. En el caso del fósforo rojo, se pueden obtener productos de fibras de un color rojo intenso, como el que se da a conocer en el documento DE 21 48 348 A.

- 40 En el documento DE 26 46 218 A1 se divulgan medios ignífugos que contienen fósforo, que se obtienen por adición de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) a un compuesto insaturado con al menos un grupo funcional formador de ésteres y posterior reacción con un compuesto formador de ésteres, que se selecciona de ácidos dicarboxílicos o derivados esterificantes de los mismos, de dioles o derivados esterificantes de los mismos,
- 45 así como de ácidos oxicarboxílicos o derivados esterificantes de los mismos. Posteriormente, estos retardantes de llama que contienen fósforo se hacen reaccionar con ácidos dicarboxílicos, como ácido tereftálico, y un glicol produciendo poliésteres retardantes de llama.

- A partir del documento DE 28 16 100 C2 son conocidos medios ignífugos, que se obtienen por policondensación del
- 50 producto de adición de DOPO o derivados de DOPO a ácido itacónico con alcoholes polivalentes y que presentan un peso molecular de 1 000 a 20 000 g/mol y un contenido en fósforo de 5,3 a 8,5 % en peso.

- La invención se basa en el objetivo de proporcionar retardantes de llama exentos de halógenos que no sean tóxicos y se puedan procesar bien junto con materiales de moldeo termoplásticos en procedimientos de hilado en estado
- 55 fundido o en procedimientos de extrusión a temperaturas altas.

Este objetivo se consigue según la invención mediante un retardante de llama libre de halógenos obtenible por policondensación de monómeros fosfóricos con monómeros esterificantes formando un poliéster que contiene fósforo, en el que el monómero que contiene éster se selecciona de los productos de adición de 10-óxido de 9,10-

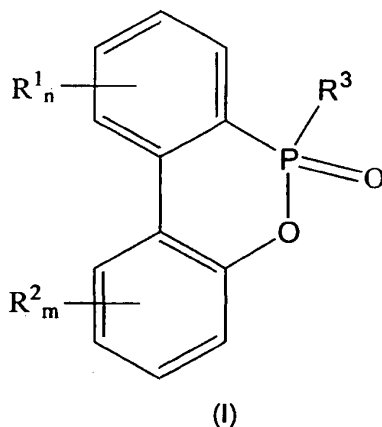
dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y derivados de DOPO sustituidos en el anillo a compuestos insaturados del grupo de ácidos carboxílicos monovalentes y polivalentes y anhídridos de los mismos, y el monómero formador de ésteres se selecciona del grupo que consiste en alcoholes monovalentes y polivalentes y mezclas de los mismos y ácidos carboxílicos monovalentes y polivalentes. El retardante de llama según la invención está caracterizado por
 5 que el poliéster posee un peso molecular medio M_n de más de 20 000 g/mol y un grado de polimerización medio P_n de al menos 55.

Se ha encontrado que sorprendentemente al añadir el poliéster que contiene fósforo según la invención a materiales de moldeo basados en poliamidas, como PA 6, PA 66 y PA 12, para la producción de fibras de poliamida ignífugas
 10 en el procedimiento de hilado en estado fundido se obtienen composiciones poliméricas adecuadas. Además, se pueden conseguir buenos resultados con composiciones poliméricas basadas en poliésteres, como tereftalato de polietileno (PET). Los retardantes de llama según la invención destacan por una estabilidad alta y buena solubilidad en polímeros base termoplásticos y, por tanto, en determinadas condiciones, como las habituales en el hilado en estado fundido, extrusión o moldeo por inyección, pueden distribuirse de forma homogénea en el polímero base
 15 mediante mezclado físico simple. Adicionalmente, debido al elevado peso molecular, los retardantes de llama según la invención muestran únicamente una tendencia muy escasa a migrar del polímero base y, por consiguiente, producen una ignifugidad permanente. Al mismo tiempo, gracias al retardante de llama según la invención, las propiedades físicas del polímero base ignífugo no se ven afectadas negativamente, de modo que se garantiza un procesamiento fiable durante el procedimiento de hilado en estado fundido o las etapas siguientes, como
 20 estiramiento, texturización y coloración.

El poliéster que contiene fósforo usado como retardante de llama según la invención presenta preferentemente una viscosidad dinámica de al menos 200 Pas a 120 °C, preferentemente de entre 750 y 1250 Pas. En este intervalo de viscosidad la procesabilidad del poliéster es óptima en el procedimiento de hilado en estado fundido y en otros
 25 procedimientos de extrusión a temperaturas más elevadas. La viscosidad deseada se puede ajustar a través de un exhaustivo control del peso molecular M_n medio, del grado de polimerización medio P_n y/ o del grado de reticulación del poliéster.

Además, el poliéster que contiene fósforo según la invención tiene un punto de reblandecimiento de entre 100 y 130
 30 °C. Los poliésteres de este tipo se adaptan bien al uso con poliamidas, que presentan propiedades físicas similares.

El monómero que contiene fósforo usado para la producción del retardante de llama según la invención es un aducto de DOPO o de un derivado de DOPO sustituido en el anillo y un ácido carboxílico insaturado, monovalente o polivalente, o un anhídrido del mismo y comprende preferentemente un compuesto de la siguiente fórmula (I):
 35



en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes, y cada uno independiente del otro, significa alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi o aralquilo, n y m son número enteros de 0 a 4 y R^3 representa un residuo derivado de un ácido dicarboxílico o un
 40 anhídrido del mismo. Preferentemente R^1 y R^2 son cada uno alquilo C1-8 o alcoxi C1-8, n y m son 0 o 1.

Ácidos dicarboxílicos insaturados, monovalentes o polivalentes, preferidos para reacción con DOPO son ácido sórbico, ácido acrílico y ácido protónico, así como ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido citracónico, ácido mesacónico y ácido tetrahidroftálico, y anhídridos de los
 45 mismos. Son especialmente preferidos ácido itacónico, ácido maleico y anhídridos de los mismos.

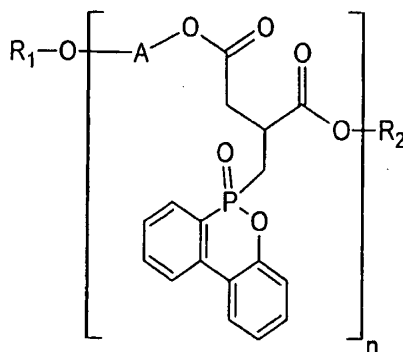
El monómero formador de ésteres utilizado para la producción de retardante de llama de poliéster según la invención se selecciona preferentemente del grupo de alcoholes saturados monovalentes y polivalentes. Son monómeros esterificantes especialmente preferidos los dioles alifáticos, como monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol y 1,10-decanodiol. Alcoholes monovalentes preferidos son tris(2-hidroxietil)-isocianurato (THEIC), glicerina, trimetiloletano, trimetilopropano y pentaeritritol, así como alcoholes de azúcar, como manitol.

Para mejorar la compatibilidad con los polímeros termoplásticos, el poliéster según la invención puede protegerse terminalmente por reacción con un alcohol monovalente o un ácido monocarboxílico que opcionalmente contiene fósforo.

El contenido en fósforo del retardante de llama según la invención se puede ajustar de forma casi continua y preferentemente es aproximadamente de entre 5 y 8,5 % en peso, especialmente preferido aproximadamente de entre 7,5 y 8,5 %.

El peso molecular medio M_n del poliéster que contiene fósforo según la invención es preferentemente mayor de aproximadamente 25 000 g/mol y preferentemente se encuentra entre 25 000 y 100 000 g/mol, especialmente entre aproximadamente 25 000 y 35 000 g/mol. El grado de polimerización medio del poliéster es de al menos 50 y se encuentra preferentemente entre 60 y 250, especialmente entre 60 y 90. Los poliésteres de elevado peso molecular comparados con los del estado de la técnica son extraordinariamente estables en la masa fundida de polímeros, puesto que se suprimen las reacciones de transesterificación.

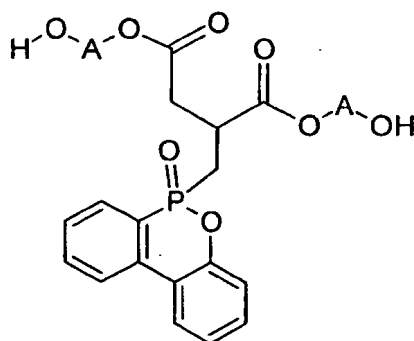
Una forma de realización especialmente preferida del retardante de llama según la invención contiene cadenas de poliéster de la siguiente fórmula (II):



(II)

en la que R^1 significa hidrógeno, metilo o etilo, R^2 significa un residuo de $-(CH_2)_m-O-R_1$, A es grupo alqueno ramificado o no ramificado de 2 a 6 átomos de carbono o un grupo puente aromático opcionalmente sustituido y n es un número entero entre 55 y 110. Los sustituyentes del grupo puente aromático son preferentemente alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, aralquilo o alquilarilo.

El retardante de llama de fórmula (II) según la invención se trata preferentemente de un poliéster con un contenido en fósforo de entre 7,5 % en peso y 8,5 % en peso. El poliéster está fácilmente disponible por policondensación de compuestos de la siguiente fórmula (III):



(III)

En la fórmula (III) anterior A tiene el significado indicado anteriormente.

- 5 En la fórmula (III) anterior los significados especialmente preferidos son $R_1 = H$, $R_2 = CH_2CH_2OH$ y $A = CH_2CH_2$. En este caso, se trata de un poliéster con un contenido en fósforo de 7,9-8,4 % en peso, un peso molecular medio M_n de 25 000-100 000 g/mol (de la disposición de los grupos terminales) y un grado de polimerización P_n de entre 55, y 250 y puntos de reblandecimiento entre 100 °C y 130 °C. La viscosidad dinámica del poliéster a 120 °C se encuentra entre 700 y 1300 Pas.

10

Además de altas temperaturas necesarias correspondientes a las condiciones estándar para la producción de poliésteres y tiempos de policondensación extensos para la producción del poliéster según la invención, también se pueden utilizar aditivos conocidos por el experto para extender la cadena y reticularla, opcionalmente en combinación con estabilizadores del calor y/o alcoholes monofuncionales o ácidos carboxílicos para proteger las cadenas terminales. Para mejorar el color del retardante de llama según la invención adicionalmente se pueden usar blanqueadores ópticos conocidos. Las cadenas de poliésteres del retardante de llama según la invención están preferentemente reticuladas parcialmente, es decir, una parte de las cadenas del poliéster está unida a otra a través de co-condensación en presencia de un alcohol polivalente.

15

- 20 Los retardantes de llama descritos anteriormente se usan según la invención para la producción de fibras poliméricas dotadas de ignifugidad del grupo de fibras de poliamida o fibras de poliéster en el procedimiento de hilado en estado fundido. Por este motivo, los retardantes de llama se mezclan físicamente en la masa fundida con la amida o poliéster correspondientes y, posteriormente, bien se hilan directamente como una mezcla polimérica con un contenido en fósforo de entre 0,1 % en peso y 2 % en peso, o bien se fabrican en forma acaba como una mezcla madre con un contenido en fósforo de entre 2 % en peso y 5 % en peso y, posteriormente, se hilan junto con el mismo o distinto tipo de poliamida o poliéster en una segunda etapa.

25

- Debido a la excelente estabilidad química de los retardantes de llama según la invención también se pueden utilizar los denominados "engineering polymers", que habitualmente se procesan a altas temperaturas mediante procedimientos de extrusión o de moldeo por inyección.

30

- Un aspecto adicional de la invención se refiere, por tanto, a una composición polimérica con un polímero termoplástico del grupo de poliésteres, poliimidas, polisulfonas, poliolefinas, tales como polietileno y polipropileno, poliacrilatos, polietertercetonas, ABS, poliuretanos, poliestirols, policarbonatos, óxidos de polifenileno, resinas de poliésteres insaturados, resinas fenólicas y poliamidas, y un retardante de llama exento de halógenos según la invención, en el que el contenido en fósforo total de la composición polimérica es de aproximadamente 0,1 y 5 % en peso.

35

- El polímero termoplástico es preferentemente una poliamida hilable en estado fundido, especialmente una poliamida seleccionada del grupo constituido por PA 6, PA 66 y PA 12.

40

Adicionalmente, como polímero termoplástico se puede usar un poliéster hilable en estado fundido, tal como tereftalato de polietileno.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de fibras de poliamida en el que una composición polimérica se funde y se extrude en filamentos, en el que la composición polimérica contiene una poliamida hilable en estado fundido y el retardante de llama según la invención. La composición polimérica se puede añadir, como mezcla madre con un contenido en fósforo de 2 al 5 % en peso a un material de moldeo de poliamida, hilable en estado fundido, en el que la poliamida de la composición polimérica y la poliamida del material de moldeo de poliamida pueden ser iguales o diferentes. Igualmente, se pueden producir fibras de poliéster a partir de una composición polimérica con un poliéster hilable en estado fundido y del retardante de llama según la invención, e incluso en el procedimiento de la mezcla madre.

- 10 Las fibras poliméricas producidas en el procedimiento de hilado en estado fundido presentan preferentemente un contenido en fósforo de 0,1-2 % en peso, especialmente de 0,5-1 % en peso, y, por tanto, son suficientemente retardantes de llama.

Todas las poliamidas y poliésteres anteriores se combinan a la perfección con los retardantes de llama mencionados anteriormente mediante mezclado físico simple del fundido de polímero, según las condiciones habituales en el hilado en estado fundido. Mediante el uso de los poliésteres que fosfóricos según la invención como retardantes de llama no reactivos las propiedades poliméricas importantes, como la viscosidad del fundido, el punto de fusión, el índice de fluidez, etc., se modifican en la justa medida después de mezclarse con la composición polimérica correspondiente, de modo que se asegura un procesamiento, como hilado en estado fundido, completamente fiable.

- 20 La invención, por tanto, también se refiere al uso de un retardante de llama exento de halógenos según la invención en la producción de material de moldeo termoplástico, en el que a temperaturas por encima de 120° C los materiales de moldeo se pueden procesar en piezas moldeadas retardantes de llama. El uso según la invención prevé especialmente que las piezas de moldeo son fibras de poliamida ignífugas y fibras de poliéster ignífugas producidas en el procedimiento de hilado en estado fundido.

En aplicaciones especiales también se pueden utilizar otros retardantes de llama conocidos, en el sentido de sinergistas, en combinación con el retardante de llama según la invención, como, por ejemplo, melamincianurato, melaminpolifosfato, polifosfato de amonio o estannato de metal, especialmente estannato de cinc. Mediante la utilización de estos sinergistas se pueden mejorar parámetros importantes para las propiedades ignífugas, como, por ejemplo, aumentar el indicador TTI (time to ignition) de cono calorimétrico, disminuir significativamente la PHRR (peak of heat release rate) y/o suprimir de forma deseada la producción de humos. Ejemplos de sinergistas adicionales son boratos de metal, como borato de cinc, silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (p. ej. el nombre comercial POSS®, comercializado por Hybrid Plastics) y las denominadas nanoarcillas basadas en capas de silicatos de montmorillonita y bentonita exfoliadas, como, por ejemplo, los productos Nanomer®, comercializado por Nanocor, y Nanofil®, comercializado por Südchemie, así como hidróxidos de metal inorgánicos, como, por ejemplo, los productos Magnifin® y Martinal®, comercializados por Martinswerk. Los sinergistas se encuentran en la composición polimérica preferentemente en una proporción de 0,05 hasta 50 % en peso, en función del peso del retardante de llama según la invención.

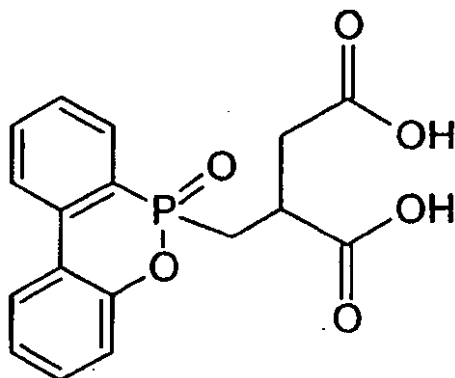
- 40 Ventajas adicionales de la invención resultan de la siguiente descripción de realizaciones preferidas, que no deberán entenderse en un sentido limitativo.

Producción de un poliéster que contiene ésteres según la invención

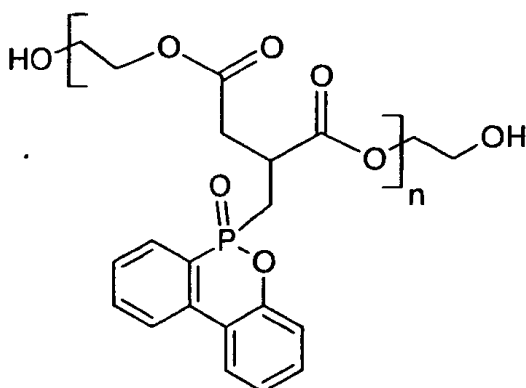
- 45 **Ejemplo 1:**

346,3 g (1 mol) de ácido 2-[(6-oxido-6*H*-dibenzo[c,e][1,2]oxafosfinín-6-il)metil] succínico doblemente recrystalizado de ácido propiónico de la siguiente fórmula:

50



se calientan a reflujo durante dos horas con 186,21 g (3 mol) de monoetilenglicol (MEG) en un matraz de tres bocas de un litro equipado con agitador KGP, columna Vigreux de 20 cm y puente de destilación, así como de un
 5 termómetro interno, y se destila continuamente el agua de reacción formada. Posteriormente se retira la columna y se reduce la presión a 20 mbar con el fin de destilar el exceso de MEG. Después de aplicar N₂, se mezclan 30 mg de GeO₂ disueltos en 10 ml de MEG con 380 mm de trimetilpropano durante 15 minutos y a continuación se reduce la presión a 0,5 mbar, aumentando la temperatura a 260 °C. Se agita posteriormente durante 240 minutos en estas condiciones. Una vez enfriado, se obtiene un polímero cristalino de color amarillo pálido, que contiene cadenas de
 10 poliésteres de la siguiente fórmula:



en la que n significa la fracción molar de la unidad de polímero base y las cadenas de poliésteres presentan un
 15 grado de polimerización medio de P_n de aproximadamente 80. El polímero así obtenido presenta los siguientes datos:

Masa molar media (disposición de los grupos terminales) M _n	28.500
Contenido en fósforo [%]	8,2
Grupos terminales COOH	40 μval/g
Grupos terminales OH	30 μval/g
Punto de reblandecimiento (Cup and Ball)	123° C
Punto de transición vítrea	74° C
Viscosidad dinámica a 120° C, 5sec ⁻¹ (Plate - Cone)	800 Pas

Producción de fibras de poliamida dotadas de ignifugidad

Ejemplo 2-1:

El poliéster que contiene fósforo producido en el ejemplo 1 se muele en un molino de bolas y posteriormente el polvo obtenido se seca en un horno de secado a 55 °C durante 24 horas hasta que la concentración de agua sea de 25 ppm. El polvo incoloro se mezcla con gránulos de poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,7 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en H₂SO₄) y a continuación, en una relación de 5:95 partes en masa (poliéster: PA 6), se extrude conforme a los parámetros habituales para PA 6 y se hila en filamentos.

10 Ejemplo 2-2:

Como se describe en el ejemplo 2-1, el poliéster según la invención se extrude con gránulos de poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,7 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en H₂SO₄) en una relación de 10:90 partes en masa en un sistema para filamentos de poliamida conforme a los parámetros habituales para PA 6 y se hila en filamentos.

Test de las propiedades textil-mecánicas

Ejemplo3:

Los hilados de filamentos producidos según los ejemplos 2-1 y 2-2 (devanado 1 y devanado 2) se estiran mediante procedimientos conocidos y se analizan las propiedades textil-mecánicas. En comparación y bajo las mismas condiciones, en los gránulos de poliamida 6 mencionados anteriormente, se produce un hilado de filamentos (devanado 0) puro sin retardancia de llama que igualmente se estira. Los resultados obtenidos a partir del diagrama carga-elongación del análisis textil-mecánico se proporcionan a continuación.

Sin estirar				
Devanado	Elongación [%]	Finura [dtex]	Carga [cN/tex]	Modul [cN/tex]
0	292,3	220	16,58	50,21
1	284,6	220	15,96	51,55
2	272,4	218	14,65	64,96
Estirado				
Devanado	Elongación [%]	Finura [dtex]	Carga [cN/tex]	Modul [cN/tex]
0	25,1	72	50,26	372,89
1	24,3	71,8	50,14	374,65
2	15,87	72	49,3	403,53

Test de retardancia de llama

30 Ejemplo 4:

Cada uno de los hilados de filamentos estirados del ejemplo 3 están entrelazados formando tejidos. El Limiting Oxygen Index (LOI) se mide en cada uno de ambos tejidos de hebras ignífugas y se compara con el tejido de hebras no dotado de poliamida 6 (devanado 0). El LOI indica el contenido en oxígeno máximo de la atmósfera circundante con que se mantiene una combustión de una muestra sometida a análisis. Un LOI de 20,9 % significa que, por ejemplo, una muestra arde en condiciones atmosféricas normales, mientras que se extingue a una baja

concentración de O₂. El test de LOI proporciona los siguientes resultados:

Devanado	[% en peso] de retardante de llama [% en peso]	Contenido en fósforo [%]	LOI [%O ₂]
0	0	0	23,5
1	5	0,4	34,5
2	10	0,8	38,5

Poliéster según el documento DE 28 16 100

5

Ejemplo comparativo 5:

346,3 g (1 mol) de ácido 2-[(6-oxido-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinín-6-il)metil] succínico doblemente recrystalizado de ácido propiónico se calientan a reflujo durante dos horas con 186,21 g (3 mol) de monoetilenglicol (MEG) en un matraz de tres bocas de un litro equipado con agitador KGP, columna Vigreux de 20 cm y puente de destilación, así como de un termómetro interno, y se destila continuamente el agua de reacción formada. Posteriormente se retira la columna y se reduce la presión a 20 mbar con el fin de destilar el exceso de MEG. Después de aplicar N₂, se agitan 30 mg de GeO₂ disueltos en 10 ml de MEG durante 15 minutos y a continuación se reduce la presión a 0,5 mbar, aumentando la temperatura a 250 °C. Se agita posteriormente durante 90 minutos en estas condiciones. Una vez enfriado, se obtiene un polímero cristalino de color amarillo pálido, que presenta los siguientes datos analíticos:

Masa molar media (disposición de los grupos terminales) M _n	5000
Contenido en fósforo [%]	8,0
Grupos terminales COOH	78 µval/g
Grupos terminales OH	321 µval/g
Punto de reblandecimiento (Cup and Ball)	62 °C
Punto de transición vítrea	57 °C
Viscosidad dinámica a 120 °C, 5sec ⁻¹ (Plate - Cone)	25 Pas

Producción de fibras de poliamida

20 Ejemplo comparativo 6:

El poliéster del ejemplo comparativo 5 se trata según el ejemplo 2-1 y se extrude con gránulos de poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,7 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en H₂SO₄) en una relación de 10:90 partes en masa (poliéster:poliamida) en un sistema para filamentos de poliamida conforme a los parámetros habituales para PA 6. Una capacidad de hilatura de los filamentos fiable no se proporciona a causa del tan elevado número de rupturas de hilos. El test de LOI del tejido de hebras producido a partir de estos filamentos arroja los siguientes resultados:

Devanado	[% en peso] de retardante de llama [% en peso]	Contenido en fósforo [%]	LOI [%O ₂]
1	0	0,8	28,1

30 Ejemplo comparativo 7:

El ácido 2-[(6-oxido-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinín-6-il)metil] succínico libre se extrude con gránulos de poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,7 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en H₂SO₄) en una relación de 10:90

partes en masa en un sistema para filamentos de poliamida conforme a los parámetros habituales para PA 6. El polímero resultante es de un claro color amarillento y bastante frágil, por lo que no se proporciona una capacidad de hilatura de los filamentos fiable debido al tan elevado número de rupturas de hilos.

5 Fibras de poliamida retardantes de llama a partir de la mezcla madre

Ejemplo 8:

- El retardante de llama producido según el ejemplo 1 y convertido en polvo en un molino de bolas y posteriormente
 10 secado se extrude en forma de hilos con gránulos de poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,7, medida a 25 °C como disolución al 1 % en H₂SO₄, en una relación de 25:75 partes en masa en un extrusor de doble husillo y, a continuación, se granula en gránulos con un contenido en fósforo del 2 %. Tras un nuevo secado de estos gránulos para conseguir una concentración de agua de < 25 ppm, estos se hilan, en una relación de 20:80 y 40:60 partes en masa, con gránulos de poliamida, con una viscosidad de 2,7 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en H₂SO₄)
 15 conforme a las condiciones anteriores. El procesamiento funciona sin problemas y después de estirar las fibras de poliamida se obtienen los siguientes valores textil-mecánicos. Se producen tejidos de hebras a partir de hilados de filamentos como los descritos en el ejemplo 4 y se llevan a cabo mediciones de LOI, que asimismo se proporcionan en la siguiente tabla.

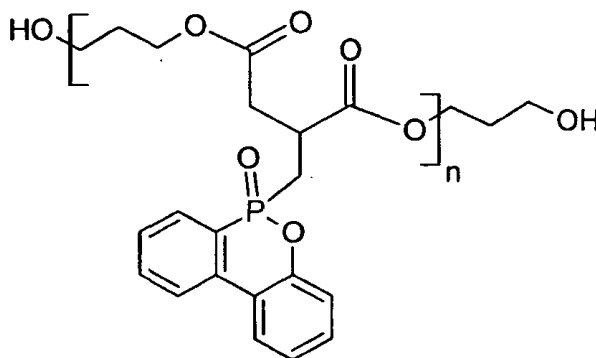
Devanado	Elongación [%]	Finura [dtex]	Carga [cN/tex]	Modul [cN/tex]	Contenido en fósforo [%]	LOI [%O ₂]
1	23,35	72	49,25	376,37	0,4	35,5
2	16,28	72	49,0	398,48	0,8	38,5

20

Producción de un poliéster adicional que contiene ácidos

Ejemplo 9:

- 25 346,3 g (1 mol) de ácido 2-[(6-oxido-6*H*-dibenzo[*c,e*][1,2]oxafosfinín-6-il)metil] succínico doblemente recrystalizado de ácido propiónico se calientan a reflujo durante dos horas con 228,87 g (3 mol) de 1,3-propanodiol en un matraz de tres bocas de un litro equipado con agitador KGP, columna Vigreux de 20 cm y puente de destilación, así como de un termómetro interno, y se destila continuamente el agua de reacción formada. Posteriormente se retira la columna y se reduce la presión a 20 mbar con el fin de destilar el exceso de 1,3-propanodiol. Después de aplicar N₂, se
 30 mezclan 80 mg de tetrabutiltitanato disueltos en 10 ml de 1,3-propanodiol con 380 mn de trimetilpropano durante 15 minutos y a continuación se reduce la presión a 0,5 mbar, aumentando la temperatura a 2500 °C. Se agita posteriormente durante 240 minutos en estas condiciones. Una vez enfriado, se obtiene un polímero cristalino de color amarillo pálido, que contiene cadenas de poliésteres de fórmula:



35

que presenta un grado de polimerización medio P_n de aproximadamente 71 y arroja los siguientes datos analíticos:

Masa molar media (disposición de los grupos terminales) M_n	27500
Contenido en fósforo [%]	7,7

Grupos terminales COOH	41 $\mu\text{val/g}$
Grupos terminales OH	32 $\mu\text{val/g}$
Punto de reblandecimiento (Cup and Ball)	115 °C
Punto de transición vítrea	72° C
Viscosidad dinámica a 120 °C, 5sec ⁻¹ (Plate - Cone)	790 Pas

Test textil y test de retardancia de llama

Ejemplo 10:

5

El poliéster producido según el ejemplo 9 se trata según el ejemplo 2-1 y se mezcla con gránulos de poliamida 6 con una viscosidad relativa de 2,7 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en H₂SO₄) y posteriormente se hila en filamentos de poliamida en una relación de 5:95 y 10:90 partes en masa (poliéster:poliamida) en un sistema para fibras de poliamida.

10

Después del estiramiento de las fibras de poliamida se obtuvieron los valores textil-mecánicos proporcionados en la siguiente tabla. Se producen tejidos de hebras a partir de hilados de filamentos como los descritos en el ejemplo 4 y se llevan a cabo mediciones de LOI. Además, igualmente se obtienen los valores proporcionados.

Devanado	Elongación [%]	Finura [dtex]	Carga [cN/tex]	Modul [cN/tex]	Contenido en fósforo [%]	LOI [%O ₂]
1	25,27	72	50,26	368,20	0,4	34,5
2	17,33	72	49,67	395,09	0,8	39,5

15

Producción de hilados de filamentos de tereftalato de polietileno dotados de ignifugidad

Ejemplo 11

20 El poliéster que contiene fósforo producido en el ejemplo 1 se muele en un molino de bolas y posteriormente el polvo obtenido se seca en un horno de secado a 55 °C durante 24 horas hasta que la concentración de agua sea de 25 ppm. El polvo incoloro se mezcla con gránulos PET (nombre comercial RT51, comercializado por Invista Resins&Fibers) con una viscosidad intrínseca de 0,63 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en ácido dicloroacético) y a continuación, en una relación de 7,5:92,5 partes en masa (poliéster contenedor de -P:PET), se
25 extrude conforme a los parámetros habituales para PET y se hila en filamentos.

Test de las propiedades textil-mecánicas

Ejemplo 12:

30

Los hilados de filamentos producidos según el ejemplo 11 (devanado 1) se estiran mediante procedimientos conocidos y se analizan las propiedades textil-mecánicas. En comparación y bajo las mismas condiciones, en los gránulos de PET mencionados anteriormente, se produce un hilado de filamentos (devanado 1) puro sin retardancia de llama que igualmente se estira. Los resultados obtenidos a partir del diagrama carga-elongación del análisis textil-
35 mecánico se proporcionan a continuación.

Sin estirar				
Devanado	Elongación [%]	Finura [dtex]	Carga [cN/tex]	Modul [cN/tex]
0	94,38	98,4	22,92	314,92

1	110,72	92	20,49	250,76
Estirado				
Devanado	Elongación [%]	Finura [dtex]	Carga [cN/tex]	Modul [cN/tex]
0	25,57	33,55	60	710,88
1	32,65	59,5	31,85	733,22

Test de retardancia de llama

Ejemplo 13:

5

Cada uno de los hilados de filamentos estirados del ejemplo 12 están entrelazados tres veces, formando tejidos. El Limiting Oxygen Index (LOI) se mide en el tejido de hebras ignífugo y se compara con el tejido de hebras no dotado de PET (devanado 0). La medición de LOI proporciona los siguientes resultados:

Devanado	[% en peso] de retardante de llama [%en peso]	Contenido en fósforo [%]	LOI [%O ₂]
0	0	0	23.5
1	7,5	0,6	30.5

10

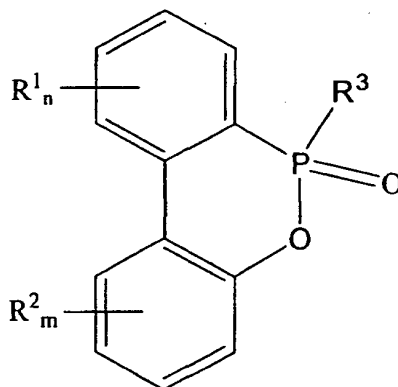
Filamentos de poliéster con retardantes de llama, producidos según el documento DE 28 16 100

Ejemplo comparativo 14:

- 15 El poliéster que contiene fósforo del ejemplo comparativo 5 se trata según el ejemplo 11 y se extrude con gránulos de PET (nombre comercial RT51, comercializado por Invista Resins&Fibers) con una viscosidad relativa de 0,63 (medida a 25 °C como disolución al 1 % en ácido dicloroacético) en una relación de 7,5:92,5 partes en masa (retardante de llama:PET) en un sistema para filamentos de poliamida conforme a los parámetros habituales para PET. En vista del número tan elevado de rupturas de hilos de los filamentos resultantes, extremadamente frágiles,
- 20 no se consigue un hilado fiable manteniendo las bovinas de hilados de filamentos.

REIVINDICACIONES

1. Retardante de llama exento de halógenos obtenible por policondensación de un monómero fosfórico con un monómero esterificante a fin de formar un poliéster fosfórico, en el que el monómero fosfórico se selecciona de los productos de adición de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y derivados de DOPO sustituidos en el anillo con compuestos insaturados seleccionados del grupo de ácidos carboxílicos monovalentes y polivalentes y anhídridos de los mismos, y donde el monómero esterificante se selecciona del grupo que consiste en alcoholes monovalentes y polivalentes o mezclas de los mismos y ácidos carboxílicos monovalentes y polivalentes, **caracterizado por que** el poliéster presenta un peso molecular medio M_n de más de 20 000 y un grado de polimerización medio P_n de al menos 55.
2. Retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la viscosidad dinámica del poliéster es de 200 Pas a 120 °C, preferentemente de entre 750 y 1250 Pas.
3. Retardante de llama de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el poliéster presenta un punto de reblandecimiento de entre 100 y 130 °C.
4. Retardante de llama de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el monómero fosfórico comprende un compuesto de la siguiente Fórmula I:



(I)

20

en la que R^1 y R^2 son iguales o diferentes, y cada uno independiente del otro, significa alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi o aralquilo, n y m son números enteros de 0 a 4 y R^3 representa un residuo derivado de un ácido dicarboxílico o un anhídrido del mismo.

25

5. Retardante de llama de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grupo terminal del poliéster se forma por reacción con un alcohol monovalente o un ácido monocarboxílico.
6. Retardante de llama de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el contenido en fósforo del poliéster es aproximadamente de entre 5 y 8 % en peso.
7. Retardante de llama de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el peso molecular medio M_n es aproximadamente mayor de 25 000.
8. Retardante de llama de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el peso molecular medio M_n es aproximadamente de entre 25 000 y 100 000 g/mol, preferentemente hasta aproximadamente 35 000 g/mol.
9. Composición polimérica termoplástica que comprende un polímero termoplástico seleccionado del grupo de poliésteres, polisulfonas, poliimidas y poliamidas, poliolefinas, poliácridatos, polietereftercetonas, ABS, poliuretanos, poliestirols, policarbonatos, óxidos de polifenileno, resinas de poliésteres insaturados, resinas fenólicas, y un retardante de llama exento de halógenos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido en fósforo total de la composición polimérica es aproximadamente del 0,1 y 5 % en peso.

40

10. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada por que** el polímero termoplástico es una poliamida hilable en estado fundido.
- 5 11. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** la poliamida se selecciona del grupo que consiste en PA 6, PA 66 y PA 12.
12. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada por que** el polímero termoplástico es un poliéster hilable en estado fundido, especialmente un tereftalato de polietileno.
- 10 13. Procedimiento para la producción de fibras poliméricas en el que una composición polimérica se calienta y se extrude en filamentos, en el que la composición polimérica contiene un polímero hilable en estado fundido y un retardante de llama, en el que el polímero se selecciona del grupo que consiste en poliamidas y poliésteres hilables en estado fundido, **caracterizado por que** como retardante de llama se usa un poliéster fosfórico según una de las
- 15 reivindicaciones anteriores 1 a 8 con un peso molecular medio M_n de más de 20.000 g/mol.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** el polímero es una poliamida y la composición polimérica como mezcla madre con un contenido en fósforo del 2 al 5 % en peso se añade a un material de moldeo de poliamida, hilable en estado fundido.
- 20 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** la poliamida de la composición polimérica y la poliamida del material de moldeo de poliamida son iguales o diferentes.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** el polímero es un poliéster y la
- 25 composición polimérica como mezcla madre con un contenido en fósforo del 2 al 5 % en peso se añade a un material de moldeo de poliéster, hilable en estado fundido.
17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado por que** las fibras poliméricas presentan un contenido en fósforo total de 0,1-2 % en peso.
- 30 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado por** un contenido en fósforo total de fibras poliméricas del 0,5-1 % en peso.
19. Uso de un retardante de llama exento de halógenos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en la
- 35 producción de materiales de moldeo termoplásticos, en el que a temperaturas por encima de 120° C los materiales de moldeo se pueden procesar en piezas moldeadas.
20. Uso de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizado por que** las piezas moldeadas son fibras de poliamida o fibras de poliéster producidas mediante métodos de hilado en estado fundido.