

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 801**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/02** (2006.01)

**C08G 69/42** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2014** **PCT/EP2014/056159**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014** **WO14154805**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2014** **E 14714660 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017** **EP 2978793**

54 Título: **Poliamida ignífuga, un procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

**28.03.2013 DE 102013005353**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.10.2017**

73 Titular/es:

**DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL- UND  
FASERFORSCHUNG DENKENDORF (100.0%)  
Körschtalstrasse 26  
73770 Denkendorf, DE**

72 Inventor/es:

**GUTMANN, RAINER y  
GNEITING, SABINE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

### Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques  
o Bemerkungen) en el folleto original publicado  
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 636 801 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

Poliamida ignífuga, un procedimiento para su preparación y su uso

La invención se refiere a una poliamida ignífuga como producto de condensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas y un compuesto de fósforo ignífugo, a un procedimiento para la preparación de esta poliamida ignífuga y su uso ventajoso para la preparación de elementos moldeados, especialmente hilados de filamento.

Polímeros a base de poliamidas habituales en el comercio sin adiciones correspondientes de modificación que se necesitan para lograr una no inflamabilidad, se clasifican en la clase de protección contra incendios "B" (DIN 4102 - BS 5852 - M1 - UL94). Sólo por medio de un tratamiento adicional puede lograrse la clase "B1" (materiales difícilmente inflamables). Este tratamiento puede efectuarse tanto mediante incorporación de un componente ignífugo adecuado a la cadena de poliamida o la matriz polimérica, como también equipando los hilados de poliamida o los textiles de poliamida con agentes ignífugos adecuados. La calidad de difícil inflamabilidad a lograr en este caso depende de los aditivos y de los procedimientos que se utilizan para lograr la difícil inflamabilidad y se maneja individualmente en correspondencia con las aplicaciones y las condiciones legales. Uno de los protocolos más corrientes para evaluar la combustibilidad se describe por los Underwriters Laboratories en la disposición UL94, la cual ha resultado con el mismo contenido a las normas IEC/DIN EN 60695-11-10 y -20 y a la norma canadiense CSA C 22.2. Allí la calidad de difícil inflamabilidad se ensaya con una llama de un quemador de Bunsen y se clasifica en diferentes etapas tal como sigue:

HB: combustión lenta de una muestra sujeta horizontalmente (con auto-extinción),

V-2: extinción de una muestra sujeta verticalmente durante 30 segundos,

V-1: extinción de una muestra sujeta verticalmente durante 30 segundos sin goteo ardiente de plástico fundido y

V-0: extinción de una muestra aceptada verticalmente durante 10 segundos.

Los procedimientos utilizados habitualmente con el fin de hacer ignífugo un material pueden subdividirse en métodos físicos y químicos. En la modificación física de un polímero, casi siempre se genera un sistema de 2 fases incorporando al polímero aditivos retardantes de llama, que pueden ser de naturaleza mineral u orgánica. O se efectúa un recubrimiento o equipamiento del material polimérico en su superficie, en cuyo caso se aplican aditivos ignífugos que se anclan físicamente, pero también pueden enlazarse mediante una reacción, la cual representa una modificación química. En el caso de la modificación química propia del polímero, puede distinguirse entre la modificación en la cadena del polímero, la adición en el paso de polimerización de un comonomero efectivo como retardante de llama, la modificación mediante reacciones análogas a la polimérica en la cadena principal en forma de injerto o de ramificación mediante componente FR en la cadena principal del polímero, así como la modificación mediante entrecruzamiento posterior de las cadenas poliméricas unas con otras para formar, por ejemplo, una red polimérica iniciada por radicales libres, por lo cual puede generarse un polímero "infusible".

El objetivo de todas las modificaciones descritas es impedir el fuego interrumpiendo el mecanismo de la operación de combustión en un sitio. Para este objeto, los aditivos intervienen de maneras parcialmente diferentes en el ciclo de combustión conocido, el cual inicia con una descomposición térmica del polímero en sus componentes de bajo peso molecular, gaseosos. Los gases de pirólisis se difunden del material polimérico y entran en contacto con el oxígeno del aire, en cuyo caso se oxidan con liberación de energía, lo cual es el inicio de la formación de la llama. La energía liberada en forma de calor sigue calentando el material y acelera adicionalmente de esta manera la combustión. En qué sitio el componente ignífugo adicionado se vuelve activo es determinado por su química. Estos mecanismos se describen, entre otros, en dos amplias monografías (M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel(Eds.): Fire Retardancy of Polymers, The Use of Intumescence, Roy. Soc. Chem. Pub., Cambridge, 1998 así como J. Troitzsch: Plastics Flammability Handbook, editorial Carl Hanser, Múnich, 2004), que representan el estado de la investigación. Con respecto al uso de agentes ignífugos hoy habituales, existe un estudio similarmente amplio del Umwelt Bundesamtes (Oficina Federal ambiental) con el número de informe UBA-FB 000171/2. El informe de tres partes con el título "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel", que se compone del volumen I "Resultados y resumen", volumen II "Equipamiento ignífugo de productos seleccionados, consideración respecto de la aplicación: estado de la técnica, tendencias, alternativas" (de particular importancia es el capítulo VI "Aplicaciones textiles") y el volumen III "Perfiles toxicológicos y ecotoxicológicos de agentes ignífugos seleccionados" (publicado por los autores A. Leisewitz, H. Kruse, E. Schramm, W. Schwarz, O. Paulsen, C. Schau, M. Wieben, U. Böhde en marzo de 2001).

Desde hace mucho tiempo hasta ahora la protección anti-incendios ha sido un objetivo macro-económicamente importante cuyo planteamiento actual del problema, además de las formas fundamentales de actividad en el combate de incendios y en la prevención de quemaduras, se ocupa antes de los aspectos tóxicos y ecotóxicos de la química de los incendios. Tal como enseña la experiencia cotidiana, cerrar el foco del incendio de un suministro de aire o de oxígeno conduce a la extinción del incendio. Este principio se practica mecánicamente cuando se sofoca un incendio. Por otra parte, esta idea básica se ha aprovechado por muchos años al utilizar sistemas que contienen halógenos en calidad de retardantes de llamas. En este caso, en caso de incendio, de estos sistemas se emiten

componentes químicos que mediante reacciones rápidas por radicales se encuentran en capacidad de enlazar químicamente el oxígeno en vecindad inmediata del incendio y de esta manera reducir la concentración de oxígeno libre. Éste entonces ya no se encuentra disponible en una medida suficiente para la combustión del polímero y se extingue la llama. Los compuestos que contienen halógeno que se consideran en este caso son compuestos alifáticos y hetero-alifáticos cíclicos, insaturados, polisustituídos, así como sistemas aromáticos condensados o interrumpidos por heteroátomos (publicaciones US 3810861 A, DE 2604275 A1, EP 79177 A1). Estos compuestos también se emplean con frecuencia incluso en combinación con óxidos/hidróxidos de metal, carbonatos, acetatos, fosfatos, boratos, etc., puesto que estos tienen un efecto sinérgico en el efecto ignífugo (publicaciones DE 2114235 A, AT 355307 B, DE 2114235 A, US 3810861 A). Ejemplos de estos se encuentran en diferentes patentes, casi siempre antiguas, ya que recientemente estos sistemas han estado de modo considerable bajo presión, porque al emplearse generan productos tóxicos y ecotóxicos.

Como alternativa a esto, durante los recientes años se han usado con mayor frecuencia los aditivos que son capaces de proteger el polímero del fuego mediante la formación de una capa protectora. Este efecto se logra adicionando sistemas multicomponentes a los diferentes polímeros, y estos aditivos pueden promover la carbonización, como por ejemplo los polialcoholes, y desarrollan gases propelentes como, por ejemplo, compuestos de melamina, o pueden liberar agua como, por ejemplo, ácidos que contienen fósforo que en este caso se transforman en ácidos polifosfóricos y de esta manera generan una capa protectora con alto punto de fusión o porosa sobre la superficie del polímero. De esta manera se retira calor del fuego, se dificulta la difusión de calor y la emisión de gases de pirólisis y la difusión de oxígeno se reduce (publicaciones DE 4015490 A1, EP 245207 A2, EP 496241 A1). Una desventaja de estos sistemas es su necesariamente alta dosificación que especialmente en el caso de extrusión a fibras conduce a problemas considerables de tratamiento, y las propiedades de uso pueden empeorarse tanto que ya no es posible una aplicación en el sector de las fibras, mientras que esto no es un criterio de exclusión en el caso de otros procedimientos de extrusión (S.V. Levchik, E.D. Weil; A Review of Recent Progress in Phosphorous-based Flame Retardants, J. Fire Sci. 2006, 24, 345). La cuestión de la dosificación y de las propiedades de tratamiento y de uso que se modifican por ésta distingue, por lo tanto, el uso de agentes ignífugos en textiles esencialmente de los otros campos de uso cuantitativamente mayores casi siempre (sector eléctrico y electrónico, segmento de la construcción, tecnologías de la información y aplicaciones para televisión) y requiere soluciones separadas que hasta ahora no se presentan, especialmente en el caso de las poliamidas. Dos excepciones representan aquí solamente el equipamiento descrito recientemente de textiles con poliamida-6.6 mediante modificación de la superficie y entrecruzamiento con tiourea (J. Sun, X. Gu, Q. Dong, S. Zhang et al.; Polym. Adv. Technol. 2013, 24(1), 10) así como el sistema (Melliand Textilberichte 4/2012, página 210), ahora comercializado, de un recubrimiento sin halógeno para fibras de poliamida (publicaciones US 20090176424 A1, WO 2010/086621 A2), el cual provoca una protección ignífuga efectiva a partir de un sistema que contiene silicona y de componentes aditivos mediante la formación de una capa protectora de nano-composite-carbono (A.B. Morgan; Flame Retardant Polymer layered Silicate Nanocomposites: A Review of Commercial and open Literature Systems, Polym. Adv. Technol. 2006, 17(4), 206).

En contraste, sistemas que solamente se basan en derivados de ácido fosfínico o ácido fosfónico, especialmente si se incorporan a la cadena polimérica, pueden dosificarse a nivel considerablemente más bajo, en cuyo caso desarrollan, no obstante, un efecto ignífugo suficiente. Sin embargo, debido a esto, igualmente para todos los otros sistemas ignífugos corrientes no hay sistemas adecuados para una aplicación como aditivo en la preparación de fibras de poliamida, ya que la resistencia térmica que tienen los compuestos de fósforo por lo regular no es suficiente. Para el uso en otras aplicaciones de poliamida como, por ejemplo, en circuitos impresos eléctricos, existen por el contrario soluciones en las que se usan solamente compuestos de fósforo que pueden adicionarse en mezcla con el polímero durante el tratamiento.

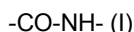
En contraste con esto, desde hace muchos años se han empleado derivados de ácido fosfínico o fosfónico para aplicaciones en fibras de poliéster. En este caso, estas aplicaciones son esencialmente dominadas por un producto (Trevira CS) en el cual el componente de fósforo (Exolit®PE110) es incorporado por condensación a la cadena principal de polímero (publicaciones EP 0551850 A1, EP 1837338 A1, EP 1837340 A1). De hecho, han sido descritos procedimientos para usar también estos compuestos o unos estructuralmente similares en poliamidas y extrudir fibras a partir de estas (publicaciones EP 1935894 A1, US 4649177, US 5750603, US 5952406). Pero hasta ahora, en el mercado no se encuentran productos correspondientes, lo cual se debe, entre otras, a que especialmente en la preparación de una copoliamida, es decir al incorporar por condensación el componente de fósforo a la cadena de poliamida, no se generan los pesos moleculares requeridos y la copoliamida tiene que someterse a una condensación posterior con el fin de lograr la capacidad necesaria de tratamiento del material fundido con respecto a la fabricación de fibras. La polimerización finaliza según estos procedimientos conocidos descargando el polímero del reactor y granulándolo, y más tarde sometándolo a una policondensación en fase sólida. Sólo durante este procedimiento se genera el peso molecular necesario para una aplicación como polímero extrudible. Este procedimiento no ha demostrado ser ventajoso.

También se reivindica el uso de prepolímeros que contienen fósforo adicionando sistemas de resinas-agentes de curado. Estos sistemas permiten reducir la fracción necesaria de masa del componente de fósforo respecto del efecto ignífugo, lo cual beneficia las propiedades mecánicas del material (publicaciones DE 102006060339 A1, DE 102005015605 A1). Además, se describen diferentes derivados cíclicos de ácido fosfínico a base de óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10 (DOPO), los cuales deben usarse para la fabricación de fibras además de

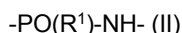
preferiblemente un empleo en duroplastos incluso en poliésteres termoplásticos y poliamidas (publicaciones DE 2646218 A1, EP 1710264 A2, EP 1710264 B1).

A partir del estado de la técnica previamente expuesto, el objetivo fundamental de la invención es proponer poliamidas ignífugas mejoradas, un procedimiento particularmente adecuado para su preparación así como usos ventajosos de estas poliamidas ignífugas.

La invención logra este objetivo mediante una poliamida ignífuga FR como producto de condensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas así como un compuesto ignífugo de fósforo, que se caracteriza porque la poliamida ignífuga FR en su cadena principal, además de las unidades estructurales de amida de la fórmula (I)



contiene unidades estructurales de amida de ácido fosfínico de la fórmula (II)



en la cual  $R^1$  significa hidrógeno o un residuo orgánico y puede ser diferente en las unidades estructurales individuales de amida de ácido fosfínico dentro de la cadena principal, y porque la poliamida FR alcanza una viscosidad relativa medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de al menos 2,0 (según DIN 51562).

Una realización particularmente ventajosa de la poliamida acorde con la invención se caracteriza porque el residuo mencionado  $R^1$  es un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , lineal, acíclico o ramificado, especialmente un grupo alquilo de  $C_1$ - $C_3$ , un grupo arilo, especialmente con hasta tres anillos condensados o no condensados, especialmente en forma de un grupo fenilo, bencilo, naftilo, fenantrilo, mesitilo o toliolo, un grupo alquilarilo, especialmente un grupo trifenilmetilo y/o un grupo arilalquilo, especialmente un grupo *i*-propilfenilo, *t*-butilfenilo o nonilfenilo. En este caso, el grupo alquilo de  $C_1$ - $C_3$  es preferiblemente un grupo metilo, etilo y/o 2-propilo.

La invención conduce al conocimiento de que a través de las unidades estructurales de amida de ácido fosfínico de la fórmula (II) designada, introducidas a la poliamida de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación, se logra el mejoramiento deseado. En este caso es ventajoso que, debido a las unidades estructurales de amida de ácido fosfínico, la poliamida ignífuga FR contenga, respecto de la poliamida ignífuga FR pura, al menos 0,01 y/o a lo sumo 10,0 % en peso de fósforo, en cuyo caso se prefiere que la poliamida FR contenga 0,01 a 8 % en peso, especialmente 0,01 a 4,0 % en peso de fósforo, y particularmente se prefiera el intervalo de 0,01 a 1,5 % en peso de fósforo. Bajo puntos de vista prácticos, los siguientes pares de valores pueden denominarse como ventajosos para el contenido de fósforo: 0,1 a 10 % en peso, de preferencia 0,5 a 6 % en peso y especialmente 0,1 a 1,5 % en peso de fósforo. En las condiciones marco porcentuales en peso antes designadas se logra en particular medida una propiedad ignífuga mejorada para la poliamida FR pretendida, sin que por lo contrario las propiedades deseadas de la poliamida FR se vean perjudicadas. En tal caso ha demostrado ser ventajoso que la poliamida ignífuga acorde con la invención presente una no inflamabilidad que corresponde a las especificaciones del instructivo UL 94 V.0.

La invención explota otras posibilidades de la modificación de la poliamida ignífuga FR, de manera que incluyen aditivos que mejoran las propiedades, especialmente estabilizantes de UV, termo-estabilizantes y/o agentes de mateado. De hecho, no se someten a ninguna restricción cuantitativa, aunque en términos generales es conveniente si la poliamida ignífuga FR comprende aproximadamente 0,01 a 1,0 % en peso, especialmente 0,5 a 0,7 % en peso de aditivos.

Para los perfeccionamientos de la poliamida ignífuga FR, los cuales serán tratados más adelante, ha demostrado ser ventajoso cuando la viscosidad relativa ya mencionada (medida según DIN 51562) alcanza al menos 2,4. Resultados particularmente ventajosos se logran si la viscosidad relativa (medida según DIN 51562) alcanza al menos 2,4 y/o máximo 4,0.

La viscosidad relativa antes designada de la poliamida ignífuga FR acorde con la invención es una magnitud que es importante con respecto al perfeccionamiento especialmente en el contexto de un procedimiento de extrusión, como un procedimiento de moldeo por soplado, por inyección o por hilado de material fundido. En este caso tienen prioridad diferentes casos de aplicación que se mencionan todavía a continuación, especialmente la fabricación de hilados de monofilamento, de multifilamento y de fibras cortadas. Para este fin, de manera equivalente podrían indicarse los pesos moleculares, con indicación de valores marco, dentro de los cuales puede realizarse la invención de manera práctica y con ventaja, y el peso molecular que resulta de la viscosidad relativa (véase antes), si esta se desarrolla mediante la ecuación Huggins usando la constante  $k_H=0,30$  para la viscosidad intrínseca y a partir de esta mediante la ecuación de Mark-Houwink-Staudinger usando  $K=0,115$  (ml/g) y  $\alpha=0,67$  y se presenta en forma de valor medio de viscosidad del peso molecular ( $M_v$ ), de preferencia se encuentra entre aproximadamente 15000 g/mol y 65000 g/mol, especialmente entre 20000 g/mol y 50000 g/mol. Por lo tanto, un dato de peso molecular adecuado se referiría a la viscosidad relativa que se va a determinar primero de la manera más sencilla. Sin embargo, la viscosidad relativa determinada es un parámetro particularmente adecuado para practicar la invención de la manera deseada logrando el objetivo planteado.

La invención no se limita a diaminas y ácidos dicarboxílicos especiales para la preparación de la poliamida ignífuga pretendida. Sin embargo, pueden indicarse combinaciones como particularmente ventajosas:

PA6.9 (hexametilendiamina/ácido azelaico),

PA6.12 (hexametilendiamina/ácido dodecanoico),

5 PA4.6 (tetrametilendiamina/ácido adípico),

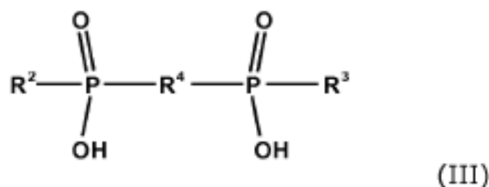
PA12.12 (dodecandiamina/ácido dodecandioico) o

PA6.6 (hexametilendiamina/ácido adípico),

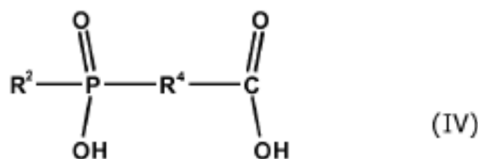
respectivamente en forma modificada acorde con la invención.

Un perfeccionamiento particularmente ventajoso del concepto técnico acorde con la invención consiste en una poliamida ignífuga que se presenta en una mezcla con otra poliamida en forma de una poliamida no ignífuga, especialmente con poliamida 6 (policaprolactama), y el contenido de fósforo de la mezcla se ajusta mediante la poliamida ignífuga FR incluida al menos a 0,01 % en peso y/o a lo sumo a 10,0 % en peso, especialmente a lo sumo a 8,0 % en peso, en cuyo caso el contenido de fósforo de 0,01 a 4,0 % en peso, especialmente de 0,01 a 1,5 % en peso, es particularmente ventajoso. Como condiciones marco preferidas también pueden indicarse: 0,1 a 10,0 % en peso, especialmente 0,5 a 6,0 % en peso). De esta manera, de acuerdo con la invención puede obtenerse una poliamida FR ignífuga o no combustible fundiendo la poliamida ignífuga en la mezcla designada y especialmente extrudiéndola para formar un hilado de multifilamento. Mediante la mezcla con, por ejemplo, una poliamida 6 (policaprolactama) se reduce aún más el contenido de fósforo en el hilado de multifilamento y de esta manera puede reducirse hasta que se alcanza el límite de no combustibilidad. El contenido preferido de fósforo en una mezcla polimérica de este tipo se encuentra, tal como se mostró antes, entre 0,01 y 1,5 % en peso. En el caso de su tratamiento adicional, por ejemplo para obtener el hilado de multifilamento mencionado, es particularmente ventajoso ajustar la viscosidad de manera correspondiente. Es conveniente que la mezcla de poliamida ignífuga FR y la poliamida no ignífuga habitual o estándar alcance una viscosidad relativa medida como una solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de al menos 2,0, especialmente de al menos 2,4 y/o a lo sumo de 4,0 (medida según DIN 51562). El contenido de fósforo de la mezcla es aquí especialmente de al menos 0,05 %. La viscosidad relativa por lo regular es de máximo 3,5, especialmente de máximo 2,9. En general se encuentra en menos de 2,7. Al ajustar la viscosidad óptima, los puntos de vista específicos de la aplicación también desempeñan un papel. Según la determinación anterior, para la viscosidad relativa aquí también podría indicarse: para hilados industriales de altos valores de resistencia por encima de 3, especialmente hasta de 3,5; para hilados para alfombras 2,7 a 3,0; para hilados para aplicaciones textiles de prendas de vestir 2,4 a 2,7.

La poliamida ignífuga FR acorde con la invención descrita antes puede prepararse de manera particularmente ventajosa según un procedimiento en el cual en el marco de una síntesis de poliamida se policondensa una o varias diaminas con uno o varios ácidos dicarboxílicos bajo una presión de al menos 16 bares, especialmente una presión de 20,0 bares a 25 bares, y temperatura elevada, especialmente una temperatura de menos de 295 °C, especialmente de 230 °C a 280 °C, en presencia de agua, en cuyo caso la cantidad de agua es especialmente de máximo 25 % en peso y/o especialmente de máximo 10 % en peso, respecto de la mezcla de reacción, con el fin de crear la presión necesaria a la temperatura seleccionada de reacción en el reactor, y con uno o varios ácidos difosfínicos de la fórmula (III)



40 y/o con uno o varios ácidos carboxi-fosfínicos de la fórmula (IV),



en las condiciones estequiométricas fundamentales de la policondensación, el ácido dicarboxílico se reemplaza parcialmente por el ácido difosfínico (III) y/o el ácido carboxi-fosfínico (IV), y el ácido dicarboxílico, el ácido difosfínico y el ácido carboxi-fosfínico en forma de sales AH se someten a la policondensación con las diaminas

empleadas, y la presión se disminuye en el espacio de reacción después de la policondensación a menos de 250 mbares, especialmente a menos de 10 mbares, por lo cual el equilibrio de polimerización se desplaza mucho al lado del producto de alta viscosidad, y en las fórmulas (III) y (IV):

5  $R^2$  y  $R^3$  significan, independientemente entre sí, un grupo alquilo de  $C_1-C_6$ , lineal, cíclico o ramificado, especialmente un grupo alquilo de  $C_1-C_3$ , un grupo arilo, especialmente con hasta tres anillos condensados o no condensados, especialmente en forma de un grupo fenilo, bencilo, naftilo, fenantrilo, mesitilo o toliilo, un grupo alquilarilo, especialmente un grupo trifenilmetilo, y/o un grupo arilalquilo, especialmente un grupo i-propilfenilo, t-butilfenilo o nonilfenilo, y

10  $R^4$  significa un residuo orgánico divalente, especialmente en forma de un residuo de alquileo de  $C_1-C_{10}$  lineal, cíclico o ramificado, especialmente un residuo de alquileo de  $C_1-C_4$ , alquilenilo de  $C_1-C_{10}$ , especialmente un residuo alquilenilo de  $C_1-C_{10}$ , de un grupo arileno de  $C_6-C_{10}$ , especialmente de un residuo 1,4-fenileno.

Un desarrollo particularmente ventajoso del procedimiento acorde con la invención consiste en que la disminución de la presión se realiza a menos de 100 mbares, de preferencia a 1 a 100 mbares, especialmente 1 a 50 mbar. Es muy particularmente ventajoso si la disminución de presión se realiza a 1 a 10 mbares.

15 Otra configuración ventajosa de la invención consiste en que la proporción de las cantidades de los reactantes en forma de las diaminas, ácidos dicarboxílicos, ácidos difosfínicos así como los ácidos carboxi-fosfínicos se ajusta de tal manera que el contenido de fósforo del producto del procedimiento, la poliamida ignífuga obtenida, respecto de la poliamida FR es de al menos 0,01 % en peso y/o de máximo 10,0 % en peso; otras condiciones marco ventajosas se han designado antes, a las cuales se hace referencia.

20 Además, el procedimiento de la invención se configura ventajosamente de tal manera que las poliamidas ignífugas preparadas a partir de una sal AH del ácido di-fosfínico de la fórmula (III) y/o del ácido carboxi-fosfínico de la fórmula (IV) se encuentran presentes sin mezclarse o en mezcla con otra poliamida que no contiene fósforo, que no es ignífuga y se pasan para otro uso.

25 Por consiguiente, la invención se basa en el conocimiento de que para preparar la poliamida ignífuga FR acorde con la invención se recurre a la incorporación por condensación del ácido di-fosfínico y/o de un ácido carboxi-fosfínico a la cadena principal de la poliamida, especialmente esta y a manera de ejemplo en conexión con la síntesis de PA6.6 a partir de ácido adípico y hexametilendiamina, en cuyo caso se prepara una sal AH de los ácidos que contienen fósforo de manera correspondiente a la sal AH preparada en la síntesis de PA6.6 a partir de ácido adípico y hexametilendiamina. Por consiguiente, en el marco del procedimiento acorde con la invención se prepara una  
30 copoliamida intrínsecamente incombustible o ignífuga, en la cual el ácido dicarboxílico respectivo, especialmente ácido adípico se reemplaza parcialmente por un ácido difosfínico y/o un ácido carboxi-fosfínico mezclado. Estos se incorporan aleatoriamente a la cadena de poliamida dependiendo de la fracción de masa empleada, sin influir en este caso en la reacción de polimerización o las propiedades físicas de la poliamida. En este caso es importante, con el fin de lograr una optimización en la propuesta técnica acorde con la invención, polimerizar ambas sales AH en una proporción adecuada de mezcla conjuntamente en una planta de polimerización utilizada habitualmente para la  
35 síntesis de PA6.6; en este caso se genera una viscosidad habitual para la posterior aplicación de fibras. En conexión con esto se hace referencia a la siguiente tabla 1, en la cual se designan diaminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos considerados de acuerdo con la invención, con el punto de fusión respectivo de las poliamidas correspondientes. Si bien las realizaciones industriales anteriores se refieren también al ácido adípico ya la hexametilendiamina, en términos generales se aplican para todas las uniones que se consideran acorde con la  
40 invención, tales como ácido carboxílico/diamina y ácido difosfínico o ácido carboxi-fosfínico.

La policondensación llevada a cabo en el procedimiento acorde con la invención sigue las reglas estandarizadas que son suficientemente conocidas por el experto en la materia. Especialmente, en el procedimiento acorde con la invención también es importante de preferencia atenerse a la proporción estequiométrica exacta de 1:1 para la  
45 pareja de ácido difosfínico o ácido carboxi-fosfínico con la diamina. De manera concreta, con respecto al procedimiento acorde con la invención es posible todavía exponer lo siguiente:

La policondensación se efectúa de preferencia adicionando agua a una temperatura de acuerdo con los datos anteriores, de manera conveniente en el transcurso de tres a cuatro horas, a una presión tal como se indicado antes. Después se despresuriza por medio de una válvula de aguja y el vapor de agua se deja salir, en cuyo caso en el  
50 transcurso de 45 minutos se incrementa el par de giro en el agitador desde 0,5 Nm a 8-9 Nm. El polímero fundido se deja salir luego, se granula, se lava y se seca al vacío fino. En esta forma, el tratamiento se efectúa después de un procedimiento de hilado del material fundido, por lo cual genera un hilado de múltiples filamentos, el cual no puede inducirse para que se queme incluso al exponerse de modo permanente a una llama.

55 Fundamentalmente, aquí se aplica la regla general de que es ventajoso ajustar las proporciones de cantidades de los reactantes en forma de diaminas, ácidos dicarboxílicos, ácidos di-fosfínicos así como de los ácidos carboxi-fosfínicos de tal modo que el contenido de fósforo de la poliamida FR obtenida sigue las condiciones marco ventajosas antes mencionadas.

Es pertinente dirigir la atención a la preparación de las sales AH empleadas en el procedimiento acorde con la invención. De esta manera, es ventajoso si las sales AH del ácido di-fosfínico de la fórmula (III) y/o del ácido carboxi-fosfínico de la fórmula (IV) se preparan solas o en mezcla con otra sal AH (estandarizada) del ácido dicarboxílico y se someten a la policondensación para obtener poliamida ignífuga FR. Estas declaraciones generales pueden explicarse útilmente mediante descripciones concretas tal como sigue:

De esta manera se prefiere que el ácido carboxi-fosfínico mezclado, por ejemplo el ácido 3-hidroxifenil-fosfinil-propiónico (3-HPP), se emplee en una concentración en la cual su cantidad de empleo en la copoliamida terminada conduzca a un contenido de fósforo tal como ya se ha designado previamente, especialmente en el orden de magnitud de aproximadamente 1 % en peso. En tal caso, ha demostrado ser conveniente que en la síntesis de copoliamida en calidad de sal AH se emplee el ácido fosfino-carboxílico usando la diamina, especialmente el 1,6-diaminohexano, conjuntamente con una sal AH del ácido dicarboxílico, especialmente del ácido adípico, así como de la diamina, especialmente del 1,6-diaminohexano. Además, en tal caso ha demostrado ser ventajoso usar la primera sal AH (del ácido que contiene fósforo) en comparación con la última sal (de ácido dicarboxílico) en una fracción de masa en el intervalo de 10 a 90 %.

Las poliamidas ignífugas acordes con la invención o los productos preparados de acuerdo con el procedimiento descrito presentan propiedades ventajosas si se tratan adicionalmente para producir láminas, piezas de construcción y mono-filamentos o hilados de filamentos. Esto se efectúa de manera conveniente en el marco de un procedimiento de fusión, especialmente con un procedimiento de moldeo por soplado o por inyección para fabricar láminas o piezas de construcción así como un procedimiento de hilado de filamentos para la fabricación de hilados de mono-y/o multifilamentos así como hilados de fibras discontinuas. En la fabricación según un procedimiento de hilado de filamentos es conveniente que los hilados se fabriquen en una planta de bobinado de hilado de material fundido y estos se saquen de debajo de una hilera con una velocidad de 500 a 5000 m/min, especialmente de 1500 a 4500 m/min, y se enrollen en bobinas o se corten en pilas y se prensen en balas. En este caso es particularmente ventajoso si la preparación del hilado se controla mediante variación del caudal del polímero en el extrusor situado antes y de la velocidad de enrollamiento de tal manera que el título del filamento del hilado de filamento obtenido se ajusta a 1 a 20 dtex. Es notable y conduce a ventajas si el ajuste final respecto de la aplicación del título de filamento se efectúa en un paso habitual de estiramiento o estiramiento texturización de tal modo que el título de filamento con respecto a la aplicación posterior para la fabricación de alfombras es de 10 a 20 dtex, para la fabricación de prendas de vestir es de 1 a 5 dtex y para la fabricación de textiles a base de microfibras es de menos de aproximadamente 1 dtex. Por lo tanto, se muestra que los filamentos e hilados de filamento fabricados, así como las fibras discontinuas obtenidas de estos, pueden utilizarse ventajosamente para la fabricación de géneros textiles, especialmente de tejidos de punto, tejidos, vellones y artículos de punto.

En conexión con el tratamiento posterior de la poliamida ignífuga acorde con la invención para obtener hilados de filamentos y de fibras continuas, también puede hacerse referencia al siguiente desarrollo útil: es ventajoso si el procedimiento acorde con la invención, especialmente para el tratamiento del polímero se controla en el extrusor a temperaturas de no más de 285 °C de tal modo que el título del filamento del hilado de filamento fabricado se ajusta a 0,4 dtex a 20 dtex. En tal caso, el ajuste del título del filamento se efectúa de preferencia de tal manera que en caso de la aplicación posterior del hilado de filamento como hilado industrial o como hilado para el sector textilero doméstico, el título de filamento se encuentra entre aproximadamente 10 y 20 dtex, para la aplicación en el sector de prendas de vestir entre aproximadamente 1 y 5 dtex, en textiles a base de microfibras en menos de aproximadamente 1 dtex, especialmente por debajo de 0,8 dtex, a lo cual antes ya se había hecho referencia concretamente.

La realización del procedimiento acorde con la invención o la realización de la invención en forma de la poliamida ignífuga abren nuevas posibilidades de preparar poliamidas intrínsecamente ignífugas a partir de sales AH mezcladas que contienen fósforo del tipo designado, sin que sea necesaria una modificación fundamental en la realización de la síntesis de polímeros y de la policondensación o en la preparación de los productos extrudidos, en cuyo caso deben tomarse en cuenta, no obstante, las desviaciones relevantes de la invención presentadas antes particularmente. Esto se hace posible gracias a que el refuerzo necesario de las poliamidas preparadas con una fracción de fósforo deseada en las condiciones marco antes designadas, especialmente por debajo de 1 % en peso, no influyen esencialmente en las propiedades de los productos extrudidos a lograr habitualmente en la aplicación respectiva.

Esto constituye una propuesta técnica hasta ahora desconocida en la cual, en comparación con la práctica actual, se adicionan en concentraciones comparativamente elevadas compuestos predominantemente del tipo sal y/o de bajo peso molecular, se generan sistemas poliméricos con contenidos inferiores de fósforo incorporando el componente de fósforo a la cadena polimérica.

Previamente, en el marco de una policondensación de fase sólida, se había tratado una condensación posterior complicada. Aquí, la invención muestra una ventaja significativa: con el procedimiento acorde con la invención, puede obtenerse directamente el peso molecular necesario de la poliamida FR ignífuga al final de la reacción de polimerización reduciendo la presión en el reactor por debajo de la presión atmosférica, en cuyo caso es particularmente ventajoso que la reducción de presión se efectúe a 1 a 100 mbares, de preferencia a 1 a 50 mbares, especialmente a 1 a 10 mbares. Con esto el procedimiento acorde con la invención es muy ventajoso en

comparación con el estado de la técnica expuesto con una policondensación en fase sólida subsiguiente. Por medio de una operación de equilibrio de acuerdo con el procedimiento conocido, se provocan reacciones de descomposición que empeoran la calidad del polímero o contrarrestan la disminución insuficiente de peso molecular, lo cual de conformidad con la invención puede impedirse completamente. Aquí, además se desarrolla, como ya se

había dicho, la etapa procedimental necesaria según el estado de la técnica de la policondensación en fase sólida que conduce a productos desventajosos y que además está asociada con tiempo y costes.

A continuación, la invención se explica todavía más detalladamente por medio de ejemplos, los cuales representan un procedimiento de operación típico con los pasos individuales de operación que ocurren en el mismo, desde la preparación de los compuestos de partida en la síntesis hasta el producto coloreado. Estos ejemplos deben tener solamente carácter de explicación.

#### **Ejemplo 1** (preparación de la sal AH modificada)

Ácido 3-hidroxifenil-fosfinil-propiónico (HPP) se disuelve en una cantidad 10-20 veces de agua y a una temperatura de 40 °C. Luego se adiciona por porciones la cantidad equimolar de 1,6-diaminohexano (HDMA), en cuyo caso el valor de pH de la solución acuosa aumenta de pH 2 a pH 7. Después de sacar el disolvente agua, permanece la sal AH modificada como un residuo blanco el cual puede recristalizarse de metanol. El rendimiento alcanzado en este caso es de 97,4 %. El punto de fusión de la sal AH determinado de una medición de DSC es de 226-227 °C.

#### **Ejemplo 2** (Síntesis de la poliamida modificada con fósforo)

Una autoclave de acero que es estable a una presión de 25 bares es cargada con la sal AH modificada de acuerdo con el ejemplo 1 y con una sal AH comercial, habitual de 1,6-diaminohexano y ácido adípico en proporción de peso 1:9 así como una cantidad molar de aproximadamente cuatro veces de agua y esta carga inicial se ponen bajo oxígeno. Luego se cierra el reactor su contenido se calienta durante tres horas a 223 °C. La presión en el reactor aumenta en este caso a 20,5 bares. Después, durante 45 minutos se despresuriza lentamente y al mismo tiempo se sigue calentando a 276 °C. El agua liberada durante la reacción se separa del producto de reacción por medio de un condensador ascendente y uno descendente. El par de giro del agitador en el reactor aumenta repentinamente al final de la fase de presurización y evacuación y alcanza un valor constante que señala el punto en el tiempo de descarga del polímero del reactor. La descarga del material fundido del reactor se efectúa aplicando presión de nitrógeno en forma de una hebra que se solidifica inmediatamente debajo de la válvula de salida en un baño de hielo y después de sacarla del baño de hielo se trata en un granulador para obtener un granulado de la hebra. El granulado preparado de esta manera se hierva a continuación en agua y, para el tratamiento adicional, se seca al vacío a 100 °C hasta una humedad residual de 250 ppm. El contenido de fósforo en el polímero terminado alcanza un valor máximo de aproximadamente 1 %. El punto de fusión del polímero es de 252 °C y la viscosidad relativa de la solución del polímero al 1 %, medida en ácido sulfúrico al 96 % a 25,00 °C, es de 2,48. Los valores colorimétricos medidos en el material granulado se determinan como  $L^* = 59,16$ ,  $a^* = +1,23$  y  $b^* = +18,99$ .

#### **Ejemplo 3** (Preparación de una mezcla de poliamida modificada de material granulado comercial de PA6)

La poliamida modificada, preparada antes, se mezcla en proporción de peso de 1:9 con un material granulado comercial de PA6 (por ejemplo: Ultramid BS24N03 de BASF) y como tal es tratado en forma de una mezcla seca. Para este fin se usa una planta de hilado de material fundido la cual está compuesta de un extrusor de un tornillo, una bomba de hilado de material fundido y un paquete de boquillas, así como un bobinado de alta velocidad con el cual el hilado de filamento fabricado se enrolla a una bobina a una velocidad de salida de 4000 m/min. El hilado de filamento se compone de 24 filamentos individuales y posee un título de aproximadamente 63 dtex. Los datos mecánicos del lado, determinados en un ensayo de desgarre son de 38,4 cN/tex para la resistencia al desgarre, 54 % para la elongación al desgarre y 283,4 cN/tex para el módulo de inicio. En el ensayo del comportamiento de combustión del artículo de fabricado a partir del hilado de filamento estirado posteriormente a aproximadamente 25 % de elongación residual se encuentra en un ensayo de combustión horizontal que el artículo de punto también puede encenderse con una llama del quemador de Bunsen que se aplica durante varios segundos.

Tabla 1. Temperaturas de fusión de poliamidas de diaminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos

| Diamina            | Ácido dicarboxílico | Poliamida | Temperatura de fusión. [°C] |
|--------------------|---------------------|-----------|-----------------------------|
| Butandiamina-(1,4) | Ácido adípico       | 4,6       | 278-295                     |
|                    | Ácido pimélico      | 4,7       | 233                         |
|                    | Ácido subérico      | 4,8       | 250                         |
|                    | Ácido azelaico      | 4,9       | 223                         |
|                    | Ácido sebácico      | 4,10      | 239                         |

| <b>Diamina</b>      | <b>Ácido dicarboxílico</b> | <b>Poliamida</b> | <b>Temperatura de fusión.<br/>[°C]</b> |
|---------------------|----------------------------|------------------|----------------------------------------|
| Pentandiamina-(1,5) | Ácido glutárico            | 5,5              | 198                                    |
|                     | Ácido adípico              | 5,6              | 223                                    |
|                     | Ácido pimélico             | 5,7              | 183                                    |
|                     | Ácido subérico             | 5,8              | 202                                    |
|                     | Ácido azelaico             | 5,9              | 179                                    |
|                     | Ácido sebácico             | 5,10             | 186-195                                |
| Hexandiamina-(1,6)  | Ácido adípico              | 6,6              | 255-260                                |
|                     | Ácido pimélico             | 6,7              | 202-228                                |
|                     | Ácido subérico             | 6,8              | 220-232                                |
|                     | Ácido azelaico             | 6,9              | 185-226                                |
|                     | Ácido sebácico             | 6,10             | 209-223                                |
| Heptandiamina-(1,7) | Ácido adípico              | 7,6              | 226-250                                |
|                     | Ácido pimélico             | 7,7              | 196-2214                               |
|                     | ácido sebácico             | 7,10             | 187-208                                |
| Octandiamina-(1,8)  | Ácido adípico              | 8,6              | 235-250                                |
|                     | Ácido subérico             | 8,8              | 205-225                                |
|                     | ácido sebácico             | 8,10             | 197-210                                |
| Nonandiamina-(1,9)  | Ácido adípico              | 9,6              | 205                                    |
|                     | Ácido azelaico             | 9,9              | 165                                    |
|                     | Ácido sebácico             | 9,10             | 179                                    |
| Decandiamina-(1,10) | Ácido adípico              | 10,6             | 230-236                                |
|                     | Ácido subérico             | 10,8             | 208-217                                |
|                     | Ácido sebácico             | 10,10            | 194-203                                |

Mediante la combinación de las diaminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos designados es posible obtener una gran cantidad de poliamidas cuyas temperaturas de fusión se encuentran en un intervalo, que es favorable para el procedimiento de hilado de material fundido, de aproximadamente 180 a 280 °C.

## REIVINDICACIONES

1. Poliamida ignífuga como producto de condensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas, así como un compuesto de fósforo ignífugo, caracterizada porque la poliamida ignífuga FR contiene en su cadena principal, además de las unidades estructurales de amida de la fórmula (I)

5 
$$-\text{CO}-\text{NH}- \text{ (I)}$$

unidades estructurales de amida de ácido fosfínico de la fórmula (II)

$$-\text{P}(\text{O}(\text{R}^1))-\text{NH}- \text{ (II)}$$

10 en la cual  $\text{R}^1$  significa hidrógeno o un residuo orgánico y puede ser diferente en las unidades estructurales individuales de amida de ácido fosfínico dentro de la cadena principal, y porque la poliamida FR alcanza una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de al menos 2,0 (según DIN 51562).

15 2. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el residuo orgánico  $\text{R}^1$  significa un grupo alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , lineal, cíclico o ramificado, especialmente un grupo alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ , un grupo arilo, especialmente con hasta tres anillos condensados o no condensados, especialmente en forma de un grupo fenilo, bencilo, naftilo, fenantrilo, mesitilo o tolilo, un grupo alquilarilo, especialmente un grupo trifenilmetilo y/o un grupo arilalquilo, especialmente un grupo i-propilfenilo, t-butilfenilo o nonilfenilo.

3. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque el grupo alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  representa un grupo metilo, etilo y/o un grupo 2-propilo.

20 4. Poliamida ignífuga de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque debido a las unidades estructurales de amida de ácido fosfínico y respecto de la poliamida ignífuga FR contiene al menos el 0,01 y/o como máximo el 10,0 % en peso de fósforo.

5. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la poliamida FR contiene del 0,01 al 8 % en peso, especialmente del 0,01 al 4,0 % en peso de fósforo.

25 6. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque contiene del 0,01 al 1,5 % en peso de fósforo.

7. Poliamida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene aditivos mejoradores de propiedades, especialmente estabilizantes de UV, termoestabilizantes y/o agentes de mateado.

30 8. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque respecto de la poliamida FR contiene del 0,01 al 1,0 % en peso de aditivo.

9. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque respecto de la poliamida FR contiene del 0,5 al 0,7 % en peso de aditivo.

10. Poliamida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque presenta una ininflamabilidad que corresponde a las especificaciones de la disposición UL 94 V-0.

35 11. Poliamida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque alcanza la viscosidad relativa (medida según DIN 51562) de al menos 2,4.

12. Poliamida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la viscosidad relativa (medida según DIN 51562) alcanza al menos 2,4 y/o como máximo 4,0.

40 13. Poliamida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque se basa en

PA6.9 (hexametilendiamina/ácido azelaico),

PA6.12 (heximetilendiamina/ácido dodecanoico),

PA4.6 (tetrametilendiamina/ácido adípico),

PA12.12 (dodecandiamina/ácido dodecandioico) o

45 PA6.6 (hexametilendiamina/ácido adípico),

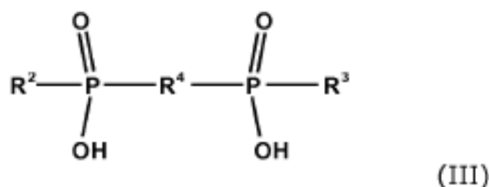
en cada caso en forma modificada acorde con la invención.

14. Poliamida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque se encuentra en una mezcla con otra poliamida en forma de una poliamida no ignífuga, especialmente con poliamida 6 (policaprolactama), en la cual el contenido de fósforo de la mezcla se ajusta por medio de la poliamida FR ignífuga incluida a al menos el 0,01 % en peso y/o a como máximo el 10,0 % en peso, especialmente a como máximo el 8,0 % en peso.

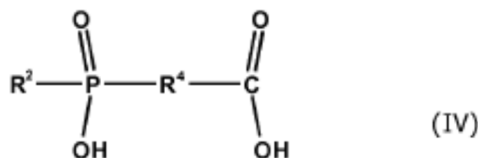
15. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada porque el contenido de fósforo se ajusta a del 0,01 al 4,0 % en peso, especialmente a del 0,01 a 1,5 % en peso.

16. Poliamida ignífuga de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, caracterizada porque la mezcla de poliamida ignífuga FR y la poliamida no ignífuga alcanza una viscosidad relativa (medida según DIN 51562) de al menos 2,0, especialmente de al menos 2,4 y/o de como máximo 4,0.

17. Procedimiento para la preparación de la amida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque en el marco de una síntesis de poliamida, se policondensan una o varias diaminas con uno o varios ácidos dicarboxílicos a una presión de al menos 16 bares, especialmente una presión de 20,0 bares a 25 bares, y temperatura elevada, especialmente una temperatura de menos de 295 °C, especialmente de 230 °C a 280 °C, en presencia de agua, siendo la cantidad de agua especialmente de como máximo el 25 % en peso y/o especialmente de al menos el 10 % en peso, respecto de la mezcla de reacción con el fin de crear la presión necesaria en el reactor a la temperatura de reacción seleccionada, y con uno o varios ácidos difosfínicos de la fórmula (III)



y/o con uno o varios ácidos carboxi-fosfínicos de la fórmula (IV),



en donde en las condiciones estequiométricas en las que se basa la policondensación el ácido dicarboxílico se reemplaza parcialmente por el ácido difosfínico (III) y/o el ácido carboxi-fosfínico (IV), y el ácido dicarboxílico, sometiéndose el ácido difosfínico y el ácido carboxi-fosfínico en forma de las sales AH a la policondensación con las diaminas empleadas, y después de la policondensación se realiza una disminución de presión en el espacio de reacción a menos de 250 mbares, especialmente menos de 100 mbares, y significando en las fórmulas (III) y (IV):

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal, cíclico o ramificado, especialmente un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo arilo, especialmente con hasta tres anillos condensados o no condensados, especialmente en forma de un grupo fenilo, bencilo, naftilo, fenantrilo, mesitilo o tolilo, un grupo alquilarilo, especialmente un grupo trifenilmetilo, y/o un grupo aril-alquilo, especialmente un grupo i-propilfenilo, t.-butilfenilo o nonilfenilo, y

R<sup>4</sup> significa un residuo orgánico divalente, especialmente en forma de un residuo alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, lineal, cíclico o ramificado, especialmente un residuo de alquileo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un residuo de alquenileno de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, especialmente un residuo de alquenileno de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un residuo de arileno de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, especialmente un residuo de 1,4-fenileno.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la disminución de presión se realiza a 1 a 100 mbares, especialmente a 1 a 50 mbares.

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque la disminución de presión se realiza a menos de 100 mbares, especialmente a 1 a 10 mbares.

20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizada porque la proporción de cantidad de los reactantes en forma de las diaminas, ácidos dicarboxílicos, ácidos difosfínicos así como de los ácidos carboxi-fosfínicos se ajusta de tal manera que el contenido de fósforo del producto del procedimiento, la poliamida ignífuga obtenida, respecto de la poliamida FR es de al menos el 0,01 % en peso y/o de como máximo el 10,0 % en peso.

21. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado porque las poliamidas ignífugas preparadas a partir de una sal AH del ácido difosfínico de la fórmula (III) y/o del ácido carboxi-fosfínico de la fórmula (IV) se mezclan sin mezcla o en mezcla con otra poliamida no ignífuga que no contiene fósforo y se pasan para un uso posterior.

5 22. Uso de la poliamida ignífuga de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 16 para la preparación de cuerpos moldeados de acuerdo con el procedimiento de extrusión, especialmente para la preparación de láminas, piezas de construcción, hilados de monofilamento, hilados de multifilamento así como hilados de fibras continuas.

23. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque los procedimientos de extrusión se aplican en forma de procedimientos de moldeo por soplado, por inyección o por fusión.

10