

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 402**

51 Int. Cl.:

C09K 21/14 (2006.01)

C08G 69/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2014 PCT/EP2014/065263**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15007783**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2014 E 14741269 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3022274**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de copoliamidas ignífugas, los hilos de poliamida obtenibles de ellas así como su uso**

30 Prioridad:

16.07.2013 DE 102013011842

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

02.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUTMANN, RAINER y
ABEL, THOMAS**

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 2 745 402 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

Procedimiento para la preparación de copoliámidas ignífugas, los hilos de poliamida obtenibles de ellas así como su uso

5 La invención se refiere a una poliamida ignífuga como producto de condensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas y dado el caso un contenido de aditivos, en particular de un agente ignífugo, un procedimiento para la preparación de esta poliamida ignífuga y su uso ventajoso para la fabricación de cuerpos moldeados, en particular hilos de filamento.

10 Los polímeros a base de poliamidas comunes en el mercado sin las correspondientes adiciones de modificación, que son necesarias para lograr que sean no inflamables, están categorizados en la clase de protección contra el fuego "B" (DIN 4102 - BS 5852 - M1 - UL94). Sólo mediante un tratamiento adicional, puede alcanzarse la clase "B1" (materiales difícilmente inflamables). Este tratamiento puede ocurrir mediante la incorporación de un componente ignífugo adecuado en la cadena de poliamida o la matriz de polímero, o así mismo dotando los hilos de poliamida o textiles de poliamida con agentes ignífugos adecuados. La calidad de no inflamables que se va a alcanzar al respecto depende de las adiciones o el procedimiento que es usado para alcanzar la característica de no inflamable, y es atendido por los usos y las restricciones legales, de modo correspondiente individualmente. Uno de los procedimientos corrientes para la evaluación de la inflamabilidad es el descrito por Underwriters Laboratories en el procedimiento UL94, que es incorporado con el mismo contenido en las normas IEC/DIN EN 60695-11-10 y -20 y la canadiense CSA C 22.2. Allí se prueba la calidad de la dificultad de inflamación con un quemador Bunsen de llama y es clasificado en diferentes pasos como sigue:

HB: incineración lenta de una muestra fija de modo horizontal (con autoextinción),

20 V-2: extinción de una muestra fija de modo vertical, en un periodo de 30 segundos,

V-1: extinción de una muestra fija de modo vertical, en un periodo de 30 segundos sin goteo de producto fundido de plástico que arde y

V-0: extinción de una muestra de 10 segundos.

25 Los procedimientos usados hoy comúnmente para hacer inflamable un material, pueden ser divididos en procedimientos químicos y físicos. Para la modificación física de los polímeros usualmente se generan sistemas de 2 fases, en los cuales en el polímero se incorporan aditivos que inhiben la llama - sean de naturaleza mineral u orgánica - o en los cuales ocurre un recubrimiento o dotación del material polimérico en su superficie, en el que se aplican aditivos inhibidores de la llama, que se anclan físicamente pero también pueden estar unidos de modo reactivo, lo cual ya representa una modificación química. En la verdadera modificación química del polímero puede diferenciarse entre la modificación en la cadena de polímero, mediante adición en la etapa de polimerización de un comonomero efectivo en el sentido de la protección contra la llama, la modificación en la cadena principal mediante reacciones análogas de polímero, esto injertándolo o por ramificación en la cadena principal de polímero a través del componente FR, así como la modificación mediante entrecruzamiento subsiguiente de las cadenas de polímero entre ellas, por ejemplo mediante formación de una red de polímero iniciada por radicales, en la que puede generarse un polímero "no fusible".

35 El objetivo de la modificación descrita es prevenir el proceso del fuego, en lo cual se interrumpe en un punto el mecanismo de ocurrencia de combustión. Para ello, las adiciones interfieren en forma parcialmente diferente en el ciclo conocido del fuego, que comienza con una descomposición térmica del polímero en componentes gaseosos de bajo peso molecular. Los gases de pirólisis se difunden desde el material polimérico y entran en contacto con el oxígeno del aire, en lo cual se oxidan con liberación de energía - comienzo de la formación de llama. La energía liberada en forma de calor calienta el material adicionalmente y acelera de ese modo adicionalmente el proceso del fuego. En cual punto es ahora eficaz el componente ignífugo añadido, es determinado por su química. Estos mecanismos son descritos entre otros en dos extensas 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, Munich, 2004), que representan el estado de la investigación. Respecto al uso de los agentes ignífugos corrientes actualmente, existe un estudio de similar extensión de la Agencia Federal Ambiental con el número de reporte UBA-FB 000171/2. El reporte tripartito con el título "Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel", consistente en volumen I: resultados y vista de resumen, volumen II: equipamiento inhibidor de la llama de productos elegidos - consideración referida a la aplicación: estado de la técnica, tendencia alternativas (de particular importancia aquí es el capítulo VI: aplicaciones textiles) y volumen III: perfil toxicológico-ecotoxicológico de sustancias de agentes ignífugos elegidos, fue publicado por los autores A. Leisewitz, H. Kruse, E. Schramm, W. Schwarz, O. Paulsen, C. Schau, M. Wieben, U. Böhde en marzo de 2001.

55 La protección contra el fuego es desde la antigüedad hasta los días actuales un objetivo importante también económicamente, cuyos interrogantes actuales hacia los modos básicos previos de acción en la lucha contra el fuego y para impedir la combustión, tratan de los aspectos tóxicos y ecotóxicos resultantes de la química del proceso del fuego. Como enseña la experiencia diaria, la exclusión del suministro de aire o de oxígeno para la fuente del fuego conduce a una extinción del fuego. Este principio es practicado mecánicamente en la extinción de fuego, por otro lado

se ha hecho uso de esta idea básica durante muchos años, en el uso de sistemas que tienen halógenos como agentes protectores contra el fuego. Al respecto, en caso de fuego se liberan componentes químicos por emisión de estos sistemas, que por reacciones rápidas de radicales están en capacidad de ligar químicamente el oxígeno en la cercanía inmediata del fuego y de esta forma reducir la concentración de oxígeno libre. Este ya no está entonces disponible en medida suficiente para la combustión del polímero y la llama expira. Los compuestos que tienen halógenos que entran en consideración para ello son compuestos alifáticos y heteroalifáticos cíclicos, insaturados, con varias sustituciones, así como sistemas aromáticos condensados o con puentes por heteroátomos (documentos US3810861A, DE2604275A1, EP79177A1). Frecuentemente esos compuestos son usados también en combinación con óxidos metálicos/hidróxidos metálicos, carbonatos, acetatos, fosfatos, boratos etc., puesto que de estos parte un efecto sinérgico sobre el efecto de inhibición de la llama (documentos DE2114235A, AT355307B, US3810861A). Se encuentran ejemplos de ello en diferentes patentes, usualmente las más antiguas, puesto que en tiempos recientes estos sistemas son aconsejados significativamente bajo presión, porque en el caso de uso generan productos tóxicos y ecotóxicos.

Como alternativa para ello, en los últimos años se ha investigado más y más el uso de aditivos, que están en capacidad de preservar el polímero mediante la formación de una capa protectora ante la combustión. Este efecto es alcanzado mediante la adición de sistemas de varios componentes a los diferentes polímeros, en los que estas adiciones promueven la carbonización, como por ejemplo polialcoholes, pueden generar gases propelentes, como por ejemplo compuestos de melamina, o pueden liberar agua, como por ejemplo ácidos que tienen fósforo, al respecto pasan a ácidos polifosfóricos y así generan en la superficie del polímero una capa protectora de alto punto de fusión o porosa. Mediante ello se retiran calores del fuego, lo que dificulta la difusión del calor y la emisión de gases de pirólisis o la difusión de oxígeno (documentos DE4015490A1, EP245207A2, EP496241A1). Una desventaja de este sistema es su dosificación necesariamente alta, que en especial en la extrusión hasta fibras conduce a considerables problemas de procesamiento así como puede deteriorar claramente las propiedades de uso, de modo que ya no es posible un uso en el campo de las fibras, mientras en otros procesos de extrusión no representa un criterio de exclusión (S.V. Levchik, E.D. Weil; A Review of Recent Progress en Phosphorous-based Flame Retardants, J. Fire Sci. 2006, 24, 345). La pregunta de la dosificación y las propiedades de procesamiento y uso cambiantes por ello diferencia con ello el uso de agentes ignífugos en textiles muy esencialmente de los otros campos de uso, cuantitativamente más grandes (sector eléctrico y electrónico, campo de la construcción, aplicaciones de IT y de TV) y requiere soluciones separadas, que en especial en el caso de las poliamidas hasta ahora no están presentes. Dos excepciones representan aquí solamente el equipamiento descrito en los tiempos más recientes de textiles de 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 comercial entretanto (Melliand Textilberichte 4/2012, S. 210) de un recubrimiento libre de halógeno para fibras de poliamida (documentos US20090176424A1, WO2010/086621*2), que causan una protección efectiva contra la llama de un sistema que tiene silicona y componentes adicionales, mediante la formación de una capa protectora de carbono-nanomaterial compuesto (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 pueden dosificarse sistemas considerablemente más pequeños, que se basan solamente en fosfina o derivados de ácido fosfónico, en particular cuando están incorporados en la cadena de polímero, en lo cual despliegan sin embargo un suficiente efecto ignífugo. Sin embargo, sobre esta base no existe, así mismo como para todos los otros sistemas ignífugos corrientes, ningún sistema adecuado para una aplicación como aditivo en la preparación de fibras de poliamida, puesto que por regla general no es suficiente la resistencia de los compuestos de fósforo a la temperatura. Para el uso en otras aplicaciones de poliamida, como por ejemplo en placas conductoras de la electricidad, existen por el contrario soluciones bajo el uso de sólo compuestos de fósforo, que pueden ser mezcladas con el polímero durante el procesamiento.

Contrario a ello, desde hace muchos años se usan fosfina o derivados de ácido fosfórico en aplicaciones de fibra de poliéster. Al respecto, estas aplicaciones están dominadas esencialmente por un producto (Trevira CS), en el cual el componente de fósforo (Exolit®PE110) está condensado en la cadena principal de polímero (EP0551850A1, EP1837338A1, EP1837340A1). Incluso los procedimientos para usar estos o compuestos estructuralmente similares también en poliamidas y extrudir fibras a partir de ellos, están descritos (documentos EP1935894A1, US4649177, US5750603, US5952406), pero hasta hoy no hay aun ningún producto correspondiente en el mercado. Lo cual radica entre otras cosas en que en especial en la preparación de una copoliamida, es decir en la condensación de los componentes de fósforo en la cadena de poliamida, no se incorporan los pesos moleculares necesarios y la copoliamida tiene que ser sometida una condensación posterior, para alcanzar la capacidad de procesamiento necesaria del producto fundido, desde el punto de vista de una fabricación de fibra.

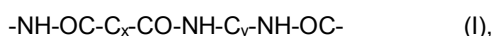
También se reivindica el uso de prepolímeros modificados con fósforo mediante adición de sistemas de agentes de curado de resina. Estos sistemas permiten reducir la fracción necesaria de masa de componente de fósforo, respecto al efecto ignífugo, lo cual acrecienta las propiedades mecánicas del material (documentos DE102006060339A1, DE102005015605A1). Además se describen diferentes derivados cíclicos de fosfina a base de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) que, aparte de un uso preferiblemente en duroplastos debería ser usado también en poliésteres y poliamidas termoplásticos para la fabricación de fibras (DE2646218A1, EP1710264A2, EP1710264B1).

Finalmente se remite al estado de la técnica de acuerdo con el documento DE 197 11 523 A1: de acuerdo con este

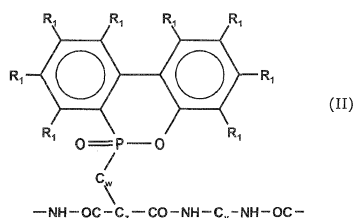
documento, debería haberse encontrado que los productos fundidos de reacción después de la completa adición de DOPO (véase arriba) sobre ITS (ácido itacónico) pueden ser procesados directamente hasta dar escamas o pellas, que por su lado se dejan condensar de nuevo directamente como agente ignífugo que puede copolicondensar para fibras de poliéster y poliamida en las cadenas de polímero de las fibras. Para ello deberían poder usarse procedimientos y dispositivos corrientes de formación de pellas o poder usarse procedimientos corrientes de moldeo y formación de escamas. En el documento DE 197 11 523 A1 tampoco se describe la preparación de poliamidas ignífugas, sino solamente la preparación del producto de adición DOPO-ácido itacónico (Ukanol RD), que puede ser usado para convertir en ignífugos los poliésteres y fibras de poliamida. No se ha divulgado la importancia de una viscosidad relativa especial para el efecto ignífugo de las fibras de poliamida.

Partiendo del estado de la técnica representado previamente, la presente invención basa el objetivo en proponer poliamidas ignífugas mejoradas, un procedimiento particularmente adecuado para su preparación así como usos ventajosos de esta poliamida ignífuga.

La invención consiguió este objetivo mediante una poliamida ignífuga como producto de condensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas y dado el caso con un contenido de aditivos, que se caracteriza porque la poliamida FR en su cadena principal, aparte de las unidades estructurales de poliamida de la fórmula (I)



exhibe unidades estructurales modificadas con fósforo de la fórmula (II)



en la que: C_x , C_y y C_w significan en cada caso, independientemente uno de otro, un radical orgánico divalente, C_z un radical orgánico trivalente, en particular un radical $-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_n-$, en el que n representa un número entero de 0 a 5, y los radicales R_1 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical orgánico monovalente, y una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de por lo menos 2,0 (medida de acuerdo con DIN 51562).

Un acondicionamiento particularmente ventajoso de la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención se distingue porque el radical R_1 orgánico monovalente representa un grupo alquilo C_1-C_6 , en particular un grupo alquilo C_1-C_3 . Este acondicionamiento de la invención es representado en particular mediante un grupo metilo, etilo y/o uno 2-propilo.

Además, en la materialización de la invención, se prueba como ventajoso cuando el radical C_x , C_y y C_w orgánico divalente de la fórmula (I) o (II) es un grupo alqueno C_1-C_6 lineal, cíclico o ramificado, en particular un grupo alqueno C_1-C_4 , un grupo arileno, en particular con hasta tres anillos condensados o no condensados, en particular en forma de un grupo fenileno, naftileno o fenantrileno. Se prefiere de modo particular cuando el radical C_w orgánico divalente de la fórmula (II) es un grupo metileno.

El radical C_z está en forma el radical $-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_n$ orgánico divalente, cuando n es un número entero de 0 a 3, en particular 1.

Es válido como ventajoso cuando la poliamida FR ignífuga contiene por lo menos 0,01 % en peso y/o máximo 10 % en peso, en particular por lo menos 0,01 y/o máximo 8 % en peso de fósforo. Es más ampliamente ventajoso, cuando la poliamida FR ignífuga contiene de 0,01 a 4 % en peso de fósforo. Como condiciones marco ventajosas pueden hacerse también los siguientes datos cuantitativos: 0,01 a 1,5 % en peso, en particular 0,1 a 0,5 % en peso de fósforo.

La cantidad de unidades estructurales modificadas con fósforo de la fórmula (II) en la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención no está establecida como crítica. Pudo indicarse como una cierta regla, que considerando una cantidad de fósforo porcentual en peso adecuada de acuerdo con la invención, como se representó anteriormente, las condiciones marco allí tratadas son de 10 a 12 veces, en particular por ejemplo de 12 veces. De este modo pudo denominarse también como preferido, cuando la poliamida FR ignífuga, referida a su peso total, contiene 0,1 a 10 % en peso, en particular 0,1 a 8 % en peso de unidades estructurales modificadas con fósforo de la fórmula (II). De modo muy particular se prefiere cuando la poliamida FR ignífuga contiene de 0,5 a 6 % en peso de unidades estructurales modificadas con fósforo de la fórmula (II).

Además, es ventajoso cuando en la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención, se incluye de 0,01 a 1,0 % en peso, en particular 0,3 a 0,7 % en peso de aditivos. Es decir, en la totalidad de la masa de poliamida ignífuga y aditivos, están presentes los aditivos en esta fracción de cantidades.

Los aditivos son en particular aditivos que mejoran las propiedades, en particular estabilizantes contra UV y/o

termoestabilizantes y/o agentes de opacidad. Para la materialización práctica de la presente invención, ha probado ser ventajoso cuando la poliamida ignífuga exhibe una no inflamabilidad que corresponde a los objetivos del reglamento UL 94 V-0.

5 Para las múltiples posibilidades de procesamiento de la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención, dado el caso con aditivos incluidos, ha probado ser útil, como ya se expuso previamente, ésto en particular para el procesamiento adicional de acuerdo con el procedimiento de giro en fundido, que la poliamida FR ignífuga exhiba una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de por lo menos 2,0, en particular de por lo menos 2,4 (medida de acuerdo con DIN 51562). Para ello, es particularmente ventajoso cuando la poliamida FR ignífuga alcanza una viscosidad relativa, medida de la manera anterior, de por lo menos 2,4 y/o máximo 4 (medida de acuerdo con DIN 51562), en particular para el procesamiento adicional de acuerdo con el procedimiento de giro en fundido.

15 La viscosidad relativa definida anteriormente de la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención es una magnitud que es importante desde el punto de vista el procesamiento adicional, en particular en el marco de un procedimiento de extrusión, como un procedimiento de molde soplado, de moldeo por inyección o giro de producto fundido. Al respecto, existen diferentes, siguientes casos de aplicación declarados en primer plano, así en particular la fabricación de hilos de un filamento y los de varios filamentos, así como de fibras apiladas. Para ello, podrían indicarse pesos moleculares equivalentes, esto bajo datos de los valores marco, dentro de los cuales la invención puede ser materializada de manera práctica y con ventajas, en lo cual el peso molecular, que surge a partir de la viscosidad relativa (véase arriba), cuando éste es mejorado mediante la igualdad de Huggins usando la constante $h_H=0,30$ para el número de viscosidad límite y a partir de allí mediante la igualdad de Mark-Houwling-Staudinger usando $K=0,115$ (ml/g) y $a=0,67$ y está presente en forma del valor medio de viscosidad del peso molecular (Mv), preferiblemente está entre aproximadamente 15.000 g/mol y 65.000 g/mol, en particular entre 20.000 g/mol y 50.000 g/mol. Con ello, se refirió un dato de peso molecular adecuado a la viscosidad relativa que iba a ser entregada primero de manera más simple. La viscosidad relativa determinada es para el experto un parámetro particularmente adecuado, para practicar la invención de la manera deseada solucionando el objetivo impuesto.

25 La invención no está limitada a diaminas y ácidos dicarboxílicos especiales como materiales base, para la preparación de la poliamida ignífuga pretendida. Sin embargo, pueden indicarse las siguientes combinaciones, como particularmente ventajosas: PA6.9 (hexametildiamina/ácido azelaico), PA6.12 (heximetildiamina/ácido dodecanoico), PA4.6 (tetrametildiamina/ácido adípico), PA12.12 (dodecanodiamina/ácido dodecanodioico) o PA6.6 (hexametildiamina/ácido adípico), en cada caso en la forma modificada de acuerdo con la invención. En el marco de la invención, es particularmente ventajoso el uso de la combinación hexametildiamina con ácido adípico.

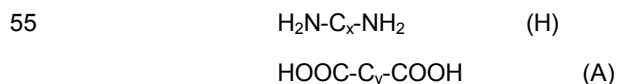
30 Un acondicionamiento particularmente ventajoso de la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención consiste en que está presente como mezcla con poliamidas no de acuerdo con la invención, en particular con poliamida 6 (policaprolactama), en la que la fracción de la poliamida ignífuga, referida a la mezcla, es de por lo menos 0,01 y/o máximo 10 % en peso, en particular por lo menos 0,01 y/o máximo 8 % en peso. Al respecto, se prefiere cuando este marco porcentual de peso está en 0,05 a 6 % en peso, en particular 0,01 a 1,5 % en peso de fósforo.

35 Se prefiere cuando la mezcla de poliamida FR ignífuga y poliamida no de acuerdo con la invención alcanza una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de por lo menos 2,0, en particular de por lo menos 2,4 y/o máximo 4, (medida de acuerdo con DIN 51562), en particular para el procesamiento adicional de acuerdo con el procedimiento de giro de producto fundido.

40 De este modo, puede obtenerse de acuerdo con la invención una poliamida ignífuga o no combustible mediante fusión de la poliamida FR ignífuga en la mezcla designada y en particular extrusión hasta un hilo de varios filamentos. Mediante la mezcla con, por ejemplo, una poliamida 6 (policaprolactama) se reduce adicionalmente el contenido de fósforo en el hilo de varios filamentos y puede reducirse así ampliamente hasta el límite de la no combustibilidad. El contenido preferido de fósforo en una mezcla de polímero así, fue designado ya previamente. Sin embargo pueden designarse como ventajosas también condiciones marco cuantitativas: 0,01 a 1,5 % en peso, en particular 0,1 a 0,5 % en peso.

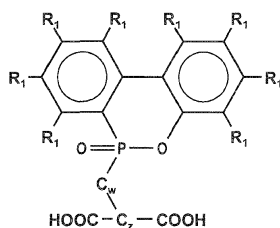
45 En el procesamiento adicional de la mezcla, por ejemplo hasta el mencionado hilo de varios filamentos, es particularmente ventajoso considerar las condiciones de viscosidad ya designadas anteriormente, en las que el contenido de fósforo de la mezcla es preferiblemente de por lo menos 0,05 % en peso, en particular para el procesamiento adicional de acuerdo con el procedimiento de giro en fundido.

Un procedimiento particularmente ventajoso para la preparación de la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención se distingue porque en el curso de una síntesis de poliamida, una o varias diaminas (H) reaccionan por policondensación con uno o varios ácidos dicarboxílicos (A)



en los que C_x y C_y tienen el significado de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, bajo una presión de por lo

menos 1,5 MPa, en particular una presión de 2,0 MPa a 3,0 MPa, y a temperatura elevada, en particular a una temperatura inferior a 295 °C, en particular de 230 °C a 280 °C, en presencia de agua para el ajuste del marco de presión designado anteriormente, con uno o varios ácidos dicarboxílicos de la siguiente fórmula (IV)



(IV)

5 en la que C_z , C_w , y R_1 tienen el significado representado en las reivindicaciones anteriores, y en las que pueden diferenciarse las diaminas (H) para los respectivos ácidos dicarboxílicos (A) y para los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (IV), y 1°: los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo así como los ácidos dicarboxílicos (A) no modificados con fósforo en cada caso en forma de sus sales AH análogas con las diaminas (H) o 2° los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo o los ácidos dicarboxílicos (A) no modificados con fósforo conjuntamente con las respectivas diaminas (H), no en forma de sus sales análogas, son sometidos a la condensación en relación estequiométrica de aproximadamente 1:1, en las que después de la policondensación se realiza una reducción de presión en el espacio de reacción, hasta menos de 100 kPa, en particular menos de 10 kPa.

15 El anteriormente presentado uso de agua en el curso del procedimiento de acuerdo con la invención es muy conveniente para ajustar el marco de presión registrado previamente. Al respecto, es particularmente ventajoso cuando se usa por lo menos 8 % molar de agua, en particular por lo menos 10 % molar de agua, referido a la cantidad total de los asociados de reacción de la policondensación, para el ajuste de la presión de por lo menos 1,5 MPa, en particular de 2,0 a 3,0 MPa, en particular 2,0 a 2,5 MPa. De modo particular se prefiere cuando se usa 8 a 15 % molar de agua, referido a la cantidad total de los asociados de reacción de la policondensación.

20 Como ya se presentó, el descenso de la presión en el espacio de reacción después de la policondensación mencionada es de esencial importancia. Al respecto, se prefiere cuando la disminución de la presión es ejecutada a 100 Pa a 10 kPa, en particular 100 Pa a 5 kPa. De modo muy particular se prefiere cuando la disminución de la presión ocurre a 100 Pa a 1 kPa.

25 Además, el procedimiento de acuerdo con la invención es acondicionado de manera ventajosa usando los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo en una cantidad tal que el contenido de fósforo de la poliamida FR ignífuga es de por lo menos 0,01 y/o máximo 10 % en peso, en particular por lo menos 0,01 y/o máximo 8 % en peso, en particular 0,01 a 4 % en peso. Finalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención es acondicionado de manera ventajosa de modo que el contenido de fósforo de la poliamida FR ignífuga, como producto del procedimiento, satisface las condiciones cuantitativas marco presentadas para ello anteriormente. Al respecto, ha probado ser ventajoso que como ácidos dicarboxílicos no modificados con fósforo se usen ácido adípico, ácido dodecanoico y/o ácido dodecanodioico y como diaminas se usen hexametilendiamina, tetrametilendiamina y/o dodecanodiamina.

30 La invención parte en consecuencia del conocimiento según el cual para la preparación de la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención, se usa la condensación del ácido dicarboxílico (IV) en la cadena principal de la poliamidas, en particular ésta y por ejemplo en conexión con la síntesis PA6.6 a partir de ácido adípico y hexametilendiamina, en la que se prepara una sal AH de los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo, de manera correspondiente a la sal AH preparada en la síntesis PA6.6 a partir de ácido adípico y hexametilendiamina. De acuerdo con ello, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara una copoliamida que intrínsecamente es ignífuga o no combustible, en la cual el respectivo ácido dicarboxílico, en particular ácido adípico, es reemplazado parcialmente por un ácido dicarboxílico (IV). Este es al respecto incorporado aleatoriamente en la cadena de poliamida, dependiendo de la fracción de masa usada, sin que al respecto influya esencialmente en la reacción de polimerización o las propiedades físicas de la poliamida. Al respecto, para alcanzar una optimización en la propuesta técnica de acuerdo con la invención, es importante polimerizar las dos sales AH en una relación de mezcla adecuada conjuntamente en una instalación de polimerización usada comúnmente para la síntesis de PA6.6, en lo cual se construye una viscosidad usual para la posterior aplicación de fibra. En esta relación se remite también a la siguiente tabla 1, en la cual diaminas alifáticas y ácidos dicarboxílicos alifáticos que entran en consideración de acuerdo con la invención, son denominados con el respectivo punto de fusión de las poliamidas que van a ser asignadas.

35 Las realizaciones tecnológicas anteriores, aunque en particular referidas al ácido adípico y hexametilendiamina, son válidas evidentemente en general para todos los pares que entran en consideración de acuerdo con la invención. Básicamente, en el marco de la invención puede hablarse de pares de ácidos dicarboxílicos/diaminas así como ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo/diaminas. Con ello, para el experto es entonces comprensible que pueden usarse también mezclas de diferentes ácidos dicarboxílicos y diaminas. Al concepto de "sales AH" se establece aún: cuando aquí se habla de sal(es) AH, entonces se limita primero al producto de reacción de hexametilendiamina y ácido adípico. Esta representa un producto intermedio en la preparación de poliamida 6.6. En el sentido de la invención, el

concepto "sal AH" debería ser entendido de manera abstracta. Esto significa que aquí uno o varios ácidos dicarboxílicos (A) y una o varias diaminas (H), modificados de acuerdo con la invención o también no modificados, pueden ser transformados en una "sal AH", para llegar entonces en el marco de la invención al uso.

5 La policondensación ejecutada en el procedimiento de acuerdo con la invención sigue las reglas de acuerdo con los estándares. Concretamente, para ello podría citarse lo siguiente:

10 La policondensación ocurre preferiblemente con adición de agua bajo las condiciones de presión preferidas citadas previamente, así como a una temperatura, que sigue las condiciones marco definidas anteriormente, en particular a aproximadamente 220 °C, en un periodo de pocas horas, en particular de tres a cuatro horas, en particular a una presión de más de 2 kPa. De acuerdo con ello, mediante una válvula de aguja se reduce la presión y escapa el vapor de agua, en lo cual en un periodo de 45 minutos el momento de giro en el agitador aumenta de 0,5 Nm hasta 8 a 9 Nm. Acto seguido el producto fundido de polímero es vaciado, granulado, lavado y secado en vacío fino. De esta forma ocurre el procesamiento de acuerdo con un proceso de giro en fundido, en lo cual se genera un hilo de varios filamentos, el cual en sí mismo por efecto permanente de una llama no puede ser llevado a combustión.

15 Básicamente, aquí es válida la regla general según la cual es ventajoso que la relación de cantidades de los asociados de reacción en la forma de las diaminas, ácidos dicarboxílicos y ácidos dicarboxílicos (IV) sea usada considerando los puntos de vista presentados anteriormente. Por ello, se prefiere por ejemplo que los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo sean usados en una cantidad tal que el contenido de fósforo de la poliamida FR ignífuga está comprendido en las condiciones cuantitativas marco definidas anteriormente.

20 Es pertinente cuando también se presta atención a la preparación de las sales AH usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención. Así, es ventajoso cuando las sales AH del ácido dicarboxílico de la fórmula (IV) son preparadas solas o en mezcla con una sal AH del ácido dicarboxílico, que no está modificado con fósforo y son sometidas a la policondensación hasta la poliamida FR ignífuga. Por otro lado, puede ser ventajoso cuando una parte de la sal AH no modificada con fósforo, a base de ácidos dicarboxílicos (A) no modificados con fósforo y diaminas (H), es reemplazada por la sal AH modificada con fósforo, que se basa en ácidos dicarboxílicos de la fórmula (IV) modificados con fósforo y la respectiva diamina (H), y con ellos se ejecuta la policondensación. Las declaraciones anteriores en su fórmula general son aclaradas como sigue, mediante descripciones concretas: de este modo, se prefiere que el ácido dicarboxílico (IV) se base por ejemplo en ácido succínico y sea usado en una concentración en la cual sus cantidades de uso en la copoliamida lista conducen a un contenido de fósforo, como se definió previamente, en particular en el orden de magnitud de aproximadamente 1 % en peso. Al respecto, ha probado ser conveniente que en la síntesis de la copoliamida se use el ácido dicarboxílico (IV) como sal AH usando la diamina, en particular el 1,6-diaminohexano, conjuntamente con una sal AH del ácido dicarboxílico, en particular del ácido adípico, así como de la diamina, en particular del 1,6-diaminohexano. Al respecto, ha probado ser ventajoso además usar la primera sal AH (del ácido carboxílico modificado con fósforo), en comparación con la última sal AH (con ácido dicarboxílico no modificado con fósforo), en una relación de masa de 10 a 90 % en peso, referida a la totalidad de la masa de la poliamida FR ignífuga.

35 La poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención o los productos preparados de acuerdo con el procedimiento descrito, muestran propiedades ventajosas cuando se recurre a ellos para la fabricación de cuerpos moldeados, en particular de láminas, dispositivos e hilos, en particular hilos de un filamento o de varios filamentos, así como hilos de fibras apiladas, en particular en el marco de un procedimiento de extrusión, en particular de un procedimiento de moldeo por soplado, moldeo por inyección o giro en fundido. Esto ocurre de manera conveniente en el marco de un procedimiento en fundido, en particular con un procedimiento de moldeo por soplado o un procedimiento de moldeo por inyección, para la fabricación de láminas o dispositivos así como un procedimiento de giro de filamentos para la fabricación de hilos de uno y/o varios filamentos así como fibras apiladas.

45 En la fabricación de hilos de filamentos se prefiere que los hilos de filamento sean fabricados en una instalación de envoltura por giro en fundido y éstos sean retirados mediante una boquilla de giro con una velocidad de 500 a 5.000 m/min, en particular de 1.500 a 4.500 m/min, y sean embobinados hasta carretes o sean cortados hasta apilamientos y comprimidos hasta bolas, en los que la poliamida FR ignífuga usada exhibe una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de por lo menos 2,0, en particular de por lo menos 2,4, en particular de 2,4 a 3,4 (medida de acuerdo con DIN 51562), en la que como valor más alto es válido en particular 4. Al respecto, está particularmente asociado con ventajas, cuando la fabricación de los hilos de filamento es controlada mediante variación del rendimiento de polímero en el extrusor conectado anteriormente y la velocidad de embobinado, de modo que el título de filamentos del hilo de filamentos obtenido es ajustado a 0,5 a 20 dtex. Es notable además, y conduce a ventajas, cuando el ajuste final del título de filamento referido al uso ocurre en una etapa de estiramiento o de texturización con estiramiento, de modo que el título de filamentos, respecto a la posterior aplicación para la fabricación de alfombras, es de 10 a 20 dtex, para la fabricación de piezas de revestimiento es de 1 a 5 dtex y para la fabricación de textiles a base de microfibras es menor a aproximadamente 1 dtex. Es válido como particularmente preferido que los filamentos o hilos de filamentos fabricados, así como fibras apiladas obtenidas a partir de ellos puedan ser usados para la fabricación de tejidos textiles planos, en particular de géneros de punto, tejidos, fieltros y tejidos de punto.

60 En conexión con el procesamiento posterior de la poliamida FR ignífuga de acuerdo con la invención hasta hilos de filamento o de fibra apilada, puede aún hacerse referencia al siguiente perfeccionamiento ventajoso: así, es ventajoso

cuando el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular para el procesamiento de polímeros en el extrusor, es controlado a temperaturas no mayores a 285 °C, de modo que el título de filamento del hilo de filamentos fabricado es ajustado a 0,1 dtex a 20 dtex. Al respecto, el ajuste del título de filamento ocurre preferiblemente de modo que para la aplicación posterior del hilo de filamentos como hilo técnico o como hilo para el ámbito de tejido para el hogar, el título de filamento está entre aproximadamente 10 y 20 dtex, para la aplicación en el sector de revestimiento está entre aproximadamente 1 y 5 dtex, para textiles a base de microfibras es inferior a aproximadamente 1 dtex, en particular por debajo de 0,8 dtex.

La ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención o la materialización de la invención en forma de la poliamida FR ignífuga abre una novedosa posibilidad, de fabricar poliamida FR intrínsecamente ignífuga, partiendo de sales AH mixtas modificadas con fósforo de la técnica mencionada, sin que sea necesaria una modificación básica para la ejecución de la síntesis del polímero o de la policondensación o para la fabricación de los productos extrudidos. Esto es posible porque la dotación necesaria de la poliamida fabricada con una fracción deseable de fósforo de las condiciones marco definidas anteriormente, en particular inferior a 1 % en peso, no influye esencialmente las propiedades que van a ser alcanzadas de los productos extrudidos, usualmente en la respectiva aplicación.

Esto representa una innovación hasta ahora no conocida, en la cual respecto a la práctica actual presente, en la que se añaden compuestos de fósforo predominantemente de tipo sal y/o de bajo peso molecular en comparaciones comparativamente elevadas, se generan sistemas homogéneos de polímero con bajos contenidos de fósforo mediante incorporación del componente de fósforo en la cadena de polímero.

Han probado ser de particular ventaja las poliamidas ignífugas de acuerdo con la invención, en su aplicación para la fabricación de cuerpos moldeados, en particular de láminas, dispositivos e hilos, en particular hilos de un filamento o de varios filamentos así como hilos de fibras apiladas, en particular en el marco de un procedimiento de extrusión. Un acondicionamiento particularmente ventajoso de esta enseñanza de aplicación consiste en que el procedimiento de extrusión es ejecutado como procedimiento de moldeo por soplado, de moldeo por inyección o de giro en fundido. Al respecto, es de mayor ventaja que los monofilamentos o hilos de un solo filamento fabricados, así como los hilos de fibras apiladas obtenidos a partir de ellos, son usados para la fabricación de tejidos textiles planos, en particular de géneros de punto, tejidos, fieltros y tejidos de punto.

A continuación se aclara en más detalle la invención mediante ejemplos, que representan una cadena típica de proceso con las etapas individuales de proceso que allí ocurren, desde la fabricación de los compuestos de partida en la síntesis hasta el producto coloreado. Estos ejemplos deberían tener sólo carácter ilustrativo.

Ejemplo 1 (preparación de la sal AH modificada con fósforo)

Se disuelve el producto de reacción de DOPO (10 óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (III)) y ácido itacónico - correspondiente a la fórmula (IV) con R' = metileno y C_x = etileno, en una cantidad molar de agua que es 10-20 veces y a una temperatura de 40 °C. Entonces se añade en porciones una cantidad suficiente de una solución de sal AH consistente en 1,6-diaminohexano (HMDA) y ácido adípico, de modo que las fracciones molares de ácido itacónico a ácido adípico están en la relación 1:9.

Ejemplo 2 (síntesis de la poliamida modificada con fósforo)

Se llena un autoclave con presión estable a 2,5 MPa, con la solución de sal AH modificada, de acuerdo con el ejemplo 1 y se coloca bajo nitrógeno. Entonces se cierra el reactor y se calienta su contenido en un periodo de tres horas hasta 223 °C. Al respecto, la presión en el reactor aumenta hasta 2,05 MPa. Se mantienen esta presión y esta temperatura por una duración de 3 horas. Después de ello, lentamente se reduce la presión en un periodo de 45 minutos hasta presión ambiente y simultáneamente se calienta nuevamente hasta 276 °C. El agua liberada en la reacción es eliminada del producto de reacción mediante una columna ascendente y un enfriador descendente conectado a continuación. Para la eliminación completa del agua se aplica una presión baja inferior a 100 Pa. Desde este momento, el momento de giro del agitador aumenta, al respecto en el reactor aumenta de manera significativa contra los extremos de la fase de reducción de la presión de manera errática y alcanza en correlación con la viscosidad relativa del producto fundido, un valor constante, que señala el momento de la descarga del polímero del reactor. La descarga ocurre en forma de una cuerda, que solidifica directamente bajo la válvula de descarga en un baño de hielo y después del retiro del baño de hielo es procesada directamente en un granulador hasta dar un granulado de cuerda. El granulado así fabricado es a continuación cocido con agua y es entonces secado para el otro procesamiento, al vacío a 100 °C hasta una humedad residual de 250 ppm. El contenido de fósforo en el polímero listo alcanza al respecto un valor máximo de aproximadamente 1 %, el punto de fusión del polímero es 252 °C, la viscosidad relativa medida en ácido sulfúrico al 96 % a 25,00 °C de la solución de polímero al 1 % es de 2,07 y los valores colorimétricos medidos en el granulado son determinados en L* = 63,61, a* = -2,86 y b* = +22,55.

Ejemplo 3 (preparación de una mezcla de poliamida modificada con fósforo y granulado PA6 comercial)

La poliamida modificada con fósforo preparada previamente es mezclada en la relación de mezcla 1:9 con un granulado PA6 comercial y es procesada como tal mezcla. Para ello se usa una instalación de giro de producto fundido, que consiste en un extrusor de un huso, bomba de giro de producto fundido y empaque de boquilla así como un bobinador, con el cual el hilo de filamento fabricado es embobinado a una velocidad de retiro de 4.200 m/min hasta

5 bobinas. El hilo de filamentos consiste en 24 filamentos individuales y posee después del estiramiento subsiguiente, un título de aproximadamente 52 dtex. Los datos mecánicos del hilo determinados en el ensayo de desgarre son 52,7 cN/tex para la resistencia al desgarre, 30 % para la elongación de desgarre y 218,7 cN/tex para el módulo inicial. En la prueba del comportamiento de combustión de los tejidos de punto fabricados a partir del hilo de filamentos, resulta en la prueba de combustión horizontal, que el tejido de punto tampoco puede ser inflamado con una llama de quemador Bunsen que está presente por varios segundos.

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

Diamina	Ácido dicarboxílico	Poliamida	Temperatura de fusión [°C]
Butanodiamina-(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
Pentanodiamina-(1,5)	Ácido glutárico	5.5	198
	Ácido adípico	5.6	223
	Ácido pimélico	5.7	183

ES 2 745 402 T3

(continuación)

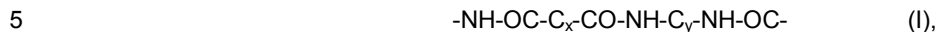
Diamina	Ácido dicarboxílico	Poliamida	Temperatura de fusión [°C]
	Ácido subérico	5.8	202
	Ácido azelaico	5.9	179
	Ácido sebácico	5.10	186-195
Hexanodiamina-(1,6)	Ácido adípico	6.6	255-260
	Ácido pimélico	6.7	202-228
	Ácido subérico	6.8	220-232
	Ácido azelaico	6.9	185-226
	Ácido sebácico	6.10	209-223
Heptanodiamina-(1,7)	Ácido adípico	7.6	226-250
	Ácido pimélico	7.7	196-2.214
	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
Nonanodiamina-(1,9)	Ácido adípico	9.6	205
	Ácido azelaico	9.9	165
	Ácido sebácico	9.10	179
Decanodiamina-(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 mencionadas y ácidos dicarboxílicos es obtenible una multiplicidad de poliamidas, cuyas temperaturas de fusión están en un intervalo conveniente para el procedimiento de giro en fundido, de aproximadamente 180 a 280 °C.

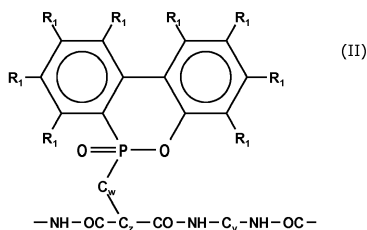
5

REIVINDICACIONES

1. Poliamida ignífuga como producto de condensación de ácidos dicarboxílicos con diaminas y dado el caso con un contenido de aditivos, caracterizada porque la poliamida FR ignífuga en su cadena principal, aparte de las unidades estructurales de poliamida de la fórmula (I)



exhibe unidades estructurales modificadas con fósforo de la fórmula (II)



en la que:

10 C_x , C_y y C_w significan en cada caso, independientemente uno de otro, un radical orgánico divalente, C_z un radical orgánico trivalente, en particular un radical $-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_n-$, en el que n representa un número entero de 0 a 5, y

los radicales R_1 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical orgánico monovalente, y

una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de por lo menos 2,0 (medida de acuerdo con DIN 51562).

15 2. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el radical R_1 orgánico monovalente representa un grupo alquilo C_1 - C_6 , en particular un grupo alquilo C_1 - C_3 .

3. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** el grupo alquilo C_1 - C_3 representa un grupo metilo, etilo y/o 2-propilo.

20 4. Poliamida ignífuga de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** los radicales C_x , C_y y C_w orgánicos divalentes de las fórmulas (I) o (II) son un grupo alquileo C_1 - C_6 lineal, cíclico o ramificado, en particular un grupo alquileo C_1 - C_4 , un grupo arileno, en particular con hasta tres anillos condensados o no condensados, en particular en forma de un grupo fenileno, naftileno o fenantrileno.

5. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** en el grupo $-\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ del radical C_z orgánico n representa un número entero de 0 a 3.

25 6. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el radical C_w divalente orgánico de la fórmula (II) es un grupo metileno.

7. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la poliamida FR ignífuga contiene por lo menos el 0,01 % en peso y/o máximo el 10 % en peso, en particular por lo menos el 0,01 y/o máximo el 8 % en peso de fósforo.

30 8. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** la poliamida FR ignífuga contiene del 0,01 al 4 % en peso de fósforo.

9. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la poliamida FR ignífuga contiene aditivos que mejoran las propiedades, en particular estabilizantes contra UV y/o termoestabilizantes y/o agentes de opacidad.

35 10. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizada porque** contiene del 0,01 al 1,0 % en peso, en particular del 0,3 al 0,7 % en peso de aditivos.

11. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** exhibe una no inflamabilidad, que corresponde al reglamento UL 94 V-0.

40 12. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la poliamida FR ignífuga alcanza una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de por lo menos 2,4 y/o máximo 4 (medida de acuerdo con DIN 51562), en particular para el procesamiento adicional de acuerdo con el procedimiento de giro en fundido.

13. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** se

basa en

PA6.9 (Hexametilendiamina/ácido azelaico),

PA6.12 (Hexilmetilendiamina/ácido dodecanoico),

PA4.6 (Tetrametilendiamina/ácido adípico),

5 PA12.12 (Dodecanodiamina/ácido dodecanodioico) o

PA6.6 (Hexametilendiamina/ácido adípico),

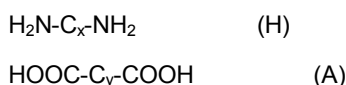
en cada caso modificada de acuerdo con la invención.

14. Poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la poliamida FR ignífuga está presente como mezcla con poliamidas no de acuerdo con la invención, en particular con poliamida 6 (policaprolactama), en donde la fracción de la poliamida FR ignífuga, referida a la mezcla, es por lo menos del 0,01 y/o máximo del 10 % en peso, en particular por lo menos del 0,01 y/o máximo del 8 % en peso.

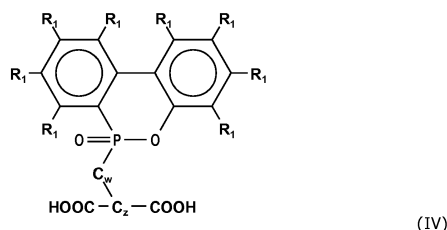
15. Poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada porque** contiene del 0,05 al 6 % en peso, en particular del 0,1 al 1,5 % en peso de fósforo.

16. Poliamida ignífuga de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizada porque** la mezcla de poliamida FR ignífuga y poliamida no de acuerdo con la invención alcanza una viscosidad relativa, medida como solución al 1 % en ácido sulfúrico al 96 % a 25 °C, de por lo menos 2,0, en particular de por lo menos 2,4 y/o máximo 4, (medida de acuerdo con DIN 51562), en particular para el procesamiento adicional de acuerdo con el procedimiento de giro en fundido.

17. Procedimiento para la preparación de la poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada porque** en el curso de una síntesis de poliamida una o varias diaminas (H) forman policondensados con uno o varios ácidos dicarboxílicos (A)



en los que C_x y C_y tienen el significado de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, bajo una presión de por lo menos 1,5 MPa, en particular una presión de 2 MPa a 3 MPa, y a temperatura elevada, en particular a una temperatura menor a 295 °C, en particular de 230 °C a 280 °C, en presencia de agua para el ajuste del marco de presión definido anteriormente, con uno o varios ácidos dicarboxílicos de la siguiente fórmula (IV)



en la que C_z , C_w y R_1 tienen el significado representado en las reivindicaciones anteriores, y en la que las diaminas (H) pueden diferenciarse para los respectivos ácidos dicarboxílicos (A) y para los ácidos dicarboxílicos de la fórmula (IV), y

1. Los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo así como los ácidos dicarboxílicos (A) no modificados con fósforo en cada caso en forma de sus sales AH análogas con las diaminas (H) o

2. los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo o los ácidos dicarboxílicos (A) no modificados con fósforo junto con las respectivas diaminas (H), no en forma de sus sales AH análogas, son sometidos a la policondensación en la relación estequiométrica de aproximadamente 1:1,

en la que después de la policondensación se ejecuta una reducción de presión en el espacio de reacción hasta menos de 100 Pa, en particular menos de 10 kPa.

18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la reducción de presión es ejecutada hasta 100 Pa a 10 kPa, en particular 100 Pa a 5 kPa.

19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque la reducción de presión es ejecutada hasta 100 Pa a 1 kPa.

20. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizado porque** se usa por lo menos el 8 % molar de agua, en particular por lo menos el 10 % molar de agua, referido a la cantidad total de los asociados de reacción de la policondensación, para el ajuste de la presión de por lo menos 1,5 MPa, en particular de 2 a 3 MPa.
- 5 21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20, **caracterizado porque** se usa del 8 al 15 % molar de agua, referido a la totalidad de la cantidad de los asociados de reacción de la policondensación.
22. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 17 a 21, **caracterizado porque** los ácidos dicarboxílicos (IV) modificados con fósforo son usados en una cantidad tal que el contenido de fósforo de la poliamida FR ignífuga es por lo menos del 0,01 y/o máximo el 10 % en peso, en particular por lo menos el 0,01 y/o máximo el 8 % en peso.
- 10 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, **caracterizado porque** el contenido de fósforo de la poliamida FR ignífuga es del 0,01 al 4 % en peso.
24. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 17 a 23, **caracterizado porque** como ácido dicarboxílico no modificado con fósforo se usan ácido adípico, ácido dodecanoico y/o ácido dodecanodioico y como diamina se usan hexametilendiamina, tetrametilendiamina y/o dodecanodiamina.
- 15 25. Uso de la poliamida ignífuga de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 16 para la fabricación de cuerpos moldeados, en particular de láminas, dispositivos e hilos, en particular hilos de un filamento o de varios filamentos así como hilos de fibra apilada, en particular en el marco de un procedimiento de extrusión.
- 20 26. Uso de la poliamida ignífuga de acuerdo con la reivindicación 25, de acuerdo con el cual el procedimiento de extrusión es ejecutado como procedimiento de moldeo por soplado, de moldeo por inyección o de giro en fundido.
27. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 25 o 26, **caracterizado porque** los monofilamentos o hilos de un filamento fabricados así como hilos de fibra apilada fabricados a partir de ellos son usados para la fabricación de textiles planos, en particular de géneros de punto, tejidos, fieltros y tejidos de punto.