(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 985 699**

(51) Int. Cl.:

C08G 63/692 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01)
C07F 9/6571 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2021 PCT/EP2021/052130**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2021 WO21152105**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2021 E 21702943 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2024 EP 4097167**

(54) Título: **Composición de poliamida que comprende un poliéster ignífugo y método su preparación**

(30) Prioridad:

29.01.2020 EP 20305077

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2024

(73) Titular/es:

POLYTECHNYL S.A.S. (100.0%)
Rue de Clichy, 25
75009 Paris, FR

(72) Inventor/es:

BADEL, THIERRY

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Composición de poliamida que comprende un poliéster ignífugo y método su preparación

Campo técnico de la invención

La invención se refiere a una composición polimérica termoplástica, en concreto a una composición de poliamida, que tiene propiedades ignífugas mejoradas manteniendo sus buenas propiedades físicas. Además, la invención se refiere a un procedimiento para preparar la composición polimérica termoplástica mencionada y a artículos conformados, en concreto fibras, hechos de la composición polimérica termoplástica según la invención, que presentan excelentes propiedades para garantizar una protección contra incendios adecuada.

Antecedentes

Las composiciones poliméricas ignífugas son útiles para la producción de artículos conformados en un gran número de campos de aplicación debido a su excelente perfil de propiedades. En muchas aplicaciones, es importante que la composición polimérica tenga excelentes propiedades ignífugas para asegurar una protección contra el fuego adecuada. Además, sin embargo, también es importante que otras propiedades físicas, tales como, por ejemplo, módulo de tracción, resistencia al desgarro y alargamiento de rotura, cumplan los requisitos estipulados para los respectivos casos de aplicación.

Aunque es posible conferir propiedades ignífugas a un polímero con la incorporación de ciertos monómeros dentro de la cadena principal del polímero, esta estrategia tiene la desventaja de que no hay flexibilidad con respecto a la composición específica del polímero para su uso final. Por lo tanto, los agentes ignífugos se añaden usualmente a los materiales poliméricos para mejorar las propiedades ignífugas de los polímeros. Esta estrategia proporciona una alta flexibilidad con respecto a los materiales poliméricos, aunque también hay limitaciones con respecto a la compatibilidad requerida del agente ignífugo usado con los materiales poliméricos.

Los agentes ignífugos se dividen en agentes ignífugos no reactivos y reactivos.

Para la producción de las composiciones poliméricas termoplásticas acabadas para ser agentes ignífugos, un gran número de agentes ignífugos no reactivos ya han estado en uso técnico durante mucho tiempo. Sin embargo, en la mayoría de los casos se basan en sustancias que contienen halógeno o antimonio, que recientemente, debido a su potencial eco- y genotóxico negativo, han sido criticados públicamente. Por esta razón, se usan cada vez más agentes ignífugos no reactivos libres de halógeno y antimonio, como por ejemplo fósforo rojo, polifosfato de melamina, cianurato de melamina o fosfinatos de aluminio, como se describen en el documento EP-A 1 070 454.

Sin embargo, los agentes ignífugos mencionados anteriormente son adecuados sólo parcialmente para su uso en procedimientos de hilado por fusión empleados para la producción de fibras de poliamida o poliéster. Los agentes ignífugos halogenados pueden dañar considerablemente la boquilla de hilado en las condiciones de temperatura y presión utilizadas durante el hilado. A diferencia de esto, el polifosfato de melamina, el cianurato de melamina o los fosfinatos de aluminio no son suficientemente solubles en las poliamidas o en los poliésteres, lo que da como resultado una distribución no homogénea del agente ignífugo en el polímero de base. Esto provoca considerables inconvenientes, en concreto en el procedimiento de hilado por fusión, ya que se produce un taponamiento de la boquilla de hilado.

Otra estrategia es proporcionar una composición polimérica termoplástica ignífuga que incluye polímeros ignífugos con fósforo basados en el 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO). Los polímeros ignífugos con fósforo basados en el 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) se caracterizan por que ciertos monómeros, en concreto los monómeros diácidos, están incorporados en la cadena principal del polímero. Los polímeros ignífugos basado en DOPO y sus métodos de producción se describen, por ejemplo, en los documentos GB 157517, US 8 470 916 o EP 2597179.

Según el documento GB 157517, los polímeros ignífugos tal como se describen en este documento pueden usarse en combinación con otras resinas termoplásticas, tales como poliestireno, copolímeros de acrilonitrilo-estireno, policarbonatos, resinas de politereftalato, óxidos de polifenileno, resinas de polimetacrilato, cloruro de polivinilo y resinas de ABS.

El documento US 8 470 916 se refiere a un polímero ignífugo con fósforo basado en DOPO, ácido carboxílico di- o multivalente, y un alcohol polihídrico, que es preferentemente monoetilenglicol, propilenglicol o 1,3-propanodiol. Este polímero con fósforo tiene un peso molecular promedio de más de 20 000, un grado promedio de polimerización de al menos 55 y una viscosidad dinámica entre 700 y 1300 Pas.

El documento EP 2597179 describe una mezcla en estado fundido de Ukanol FR80, que es un poliéster con fósforo basado en DOPO y monoetilenglicol, y su uso en combinación con una poliamida para producir fibras poliméricas, que son adecuadas para los textiles.

Los polímeros descritos en la técnica anterior muestran buenas propiedades ignífugas. Sin embargo, combinando estos polímeros con un polímero termoplástico, en concreto con una poliamida, la viscosidad en estado fundido y la

fuerza de la mezcla disminuyen de manera no deseable y, por tanto, la fiabilidad del procedimiento de hilado y/o moldeado para producir fibras y tejidos de tales mezclas es peor.

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de polímeros ignífugos que presenten una alta estabilidad química y una buena solubilidad en las composiciones de poliamida, que permitan la producción de, por ejemplo, fibras, artículos conformados o películas a partir de una composición que comprenda el polímero ignífugo y la poliamida a altas temperaturas, tal como mediante el hilado por fusión u otros procedimientos de extrusión. Además, es deseable que el polímero ignífugo se pueda distribuir homogéneamente en la poliamida mediante una simple mezcla física en las condiciones que son habituales en un procedimiento de hilado por fusión, extrusión o moldeado por inyección. El polímero ignífugo debería tener una baja tendencia a migrar fuera de la poliamida y, por lo tanto, debería producir un efecto ignífugo permanente.

Además, se siguen necesitando polímeros ignífugos que presenten mejores propiedades ignífugas en comparación con los agentes ignífugos conocidos. Una mayor efectividad ignífuga permitiría producir un artículo que tiene una mejora ignífuga usando la misma cantidad de polímero ignífugo o permitiría producir un artículo que tiene el mismo poder ignífugo que los artículos de la técnica anterior, pero que requiere la incorporación de un poco menos de polímero ignífugo La reducción de la cantidad requerida de polímero ignífugo disminuye al mínimo la influencia sobre las propiedades físicas del polímero de base. De este modo se garantiza un procesamiento fiable en los procedimientos de extrusión, moldeado por inyección o hilado por fusión, y en las siguientes etapas del procedimiento, tal como estirado, texturado y teñido.

Compendio

Los presentes inventores han descubierto ahora que uno o más de los objetivos anteriores se pueden lograr proporcionando una composición polimérica termoplástica que comprende una poliamida y un polímero con fósforo, en donde el polímero con fósforo se puede obtener por policondensación de

a) al menos un monómero con fósforo seleccionado de aductos de

a1) 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y/o derivados de DOPO sustituidos en el núcleo, con

a2) al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o éster o anhídrido del mismo;

b) al menos un alcohol divalente que comprende una cadena principal de tipo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo con 4 a 16 átomos de carbono y con una cadena carbonada principal de al menos tres átomos de carbono entre los grupos hidroxilo del alcohol divalente; y

c) opcionalmente otros monómeros, con excepción de ácidos carboxílicos di- o multivalentes insaturados, y

en donde la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero con fósforo es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en dicho polímero.

El polímero con fósforo de la invención difiere de los agentes ignífugos basados en DOPO libres de halógeno de la técnica anterior en que el segundo monómero usado en la reacción de policondensación es un alcohol divalente que comprende una cadena principal de tipo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo con 4 a 16 átomos de carbono y con una cadena principal de carbonos de al menos tres átomos de carbono entre los grupos hidroxilo del alcohol divalente, mientras que en la técnica anterior se usan alcoholes mono- o multivalentes, en concreto etilenglicol, que contienen en la cadena principal de carbono solo dos átomos de carbono. Además, la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero con fósforo obtenido es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en dicho polímero.

Los inventores encontraron sorprendentemente que la incorporación de este alcohol divalente específico en el polímero con fósforo aumenta las propiedades ignífugas del polímero sin afectar a la viscosidad en estado fundido ni, por lo tanto, a la compatibilidad del polímero con fósforo con la poliamida de la composición polimérica termoplástica. Esto permite reducir aún más la cantidad del polímero ignífugo en una composición polimérica termoplástica sin deteriorar las propiedades ignífugas del producto final.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar la composición polimérica termoplástica como se ha descrito anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a artículos conformados, en concreto fibras, hechos de la composición polimérica termoplástica de la invención, que muestran excelentes propiedades ignífugas y adicionalmente una buena capacidad de tinción.

Descripción detallada

Definiciones

En la presente descripción, en donde se dice que un elemento o composición está incluido y/o seleccionado de una

lista de elementos o componentes enumerados, debe entenderse que en las realizaciones relacionadas explícitamente contempladas aquí, el elemento o componente también puede ser uno cualquiera de cada uno de los elementos o componentes enumerados, o también puede seleccionarse de un grupo que consiste en dos o más elementos o componentes cualquiera de los enumerados explícitamente.

El término "polímero termoplástico" significará un polímero que se vuelve maleable o moldeable por encima de una temperatura específica, por lo que es capaz de fluir a altas temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición térmica y volver a un estado sólido tras el enfriamiento. Un polímero es un compuesto macromolecular preparado al hacer reaccionar (es decir, por polimerización, condensación) monómeros del mismo o diferente tipo, que incluyen homo- y copolímeros. Los materiales termoplásticos se fabrican mediante polimerización, poliadición y/o policondensación en cadena.

El término "que comprende" incluye "que consiste esencialmente en" y "que consiste en".

En la presente especificación, la descripción de un intervalo de valores para una variable, definida por un límite inferior, o un límite superior, o por un límite inferior y un límite superior, también comprende las realizaciones en donde la variable se elige, respectivamente, dentro del intervalo de valores: se excluye el límite inferior, o se excluye el límite superior, o se excluyen el límite inferior y el límite superior.

En la presente especificación, la descripción de varios márgenes sucesivos de valores para una misma variable comprende también la descripción de realizaciones en donde la variable se elige en cualquier otro margen intermedio incluido en los márgenes sucesivos. Así, por ejemplo, cuando se indica que "la magnitud X es generalmente al menos 10, ventajosamente al menos 15", la presente descripción también describe la realización en donde: "la magnitud X es al menos 11", o también la realización en donde: "la magnitud X es al menos 13,74", etc.; siendo 11 o 13,74 valores incluidos entre 10 y 15.

En la presente especificación, la elección de un elemento a partir de un grupo de elementos también describe explícitamente:

- la elección de dos o la elección de varios elementos del grupo,
- la elección de un elemento de un subgrupo de elementos constituido por el grupo de elementos del que se han eliminado uno o varios elementos.

Una pluralidad de elementos incluye dos o más elementos.

La frase "A y/o B" se refiere a las siguientes selecciones: elemento A; o elemento B; o combinación de elementos A y B (A + B). La frase 'A y/o B' es equivalente a al menos uno de A y B. La frase 'A y/o B' se equipara a al menos uno de A y B.

La frase 'A1, A2, ... y/o An' con n ≥ 3 incluye las siguientes opciones: cualquier elemento individual Ai (i = 1, 2, ...n); o cualquier subcombinación de dos a (n - 1) elementos elegidos de A1, A2, ..., An; o combinación de todos los elementos Ai (i = 1, 2, ...n). Por ejemplo, la frase 'A1, A2 y/o A3' se refiere a las siguientes opciones: A1; A2; A3; A1 + A2; A1 + A3; A2 + A3; o A1 + A2 + A3.

El uso del singular "un" o "uno" en la presente memoria incluye el plural a menos que se indique específicamente otra cosa. A modo de ejemplo, "un alcohol divalente" denota 1 alcohol divalente o más de 1 alcohol divalente.

Además, si el término "aproximadamente" o "*ca.*" se usa antes de un valor cuantitativo, las presentes enseñanzas también incluyen el propio valor cuantitativo específico, a menos que se indique específicamente otra cosa. Tal como se usa en la presente memoria, el término "aproximadamente" o "*ca.*" se refiere a una variación de el ±10 % del valor nominal a menos que se indique específicamente otra cosa.

Tal como se ha mencionado anteriormente, un aspecto de la invención se refiere a una composición polimérica termoplástica que comprende una poliamida, como polímero termoplástico, y un polímero con fósforo, en donde el polímero con fósforo se puede obtener por policondensación de

a) al menos un monómero con fósforo seleccionado de aductos de

a1) 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y/o derivados de DOPO sustituidos en el núcleo, con

a2) al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o éster o anhídrido del mismo;

b) al menos un alcohol divalente que comprende una cadena principal de tipo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo con 4 a 16 átomos de carbono y con una cadena carbonada principal de al menos tres átomos de carbono entre los grupos hidroxilo del alcohol divalente; y

c) opcionalmente otros monómeros, con la excepción de ácidos carboxílicos di- o multivalentes insaturados, y

en donde la cantidad de grupos ácido terminales que presenta el polímero con fósforo es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales que presenta dicho polímero.

En otras palabras, la invención se refiere a una composición de poliamida termoplástica que comprende un polímero específico con fósforo para mejorar las propiedades ignífugas de la composición sin afectar a las propiedades físicas de la composición.

En una realización preferida, la poliamida (PA) del polímero termoplástico es una PA que es adecuada para hilado por fusión u otros procedimientos de moldeado. En una realización más preferida, la poliamida se selecciona del grupo que consiste en poliamida alifática, cicloalifática o semiaromática, y una mezcla de las mismas.

En una realización aún más preferida de la invención, la poliamida se selecciona del grupo que consiste en PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 6.9, PA 4.6, PA 4.10, PA 5.10, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14, PA 10.18, PA 12.12, PA 6.18, PA 6.36, PA 9.T, PA 6.T, PA 6.I, PA 10.T, PA PACM.6 (PACM = 4,4-diaminodiciclohexilmetano), PA MPMD.10 (MPMD = metilpentametilendiamina), MPMD.6/MPMD.T, PA IPD.6 (IPD = isoforondiamina), mezclas de los mismos y copolímeros basados en estas poliamidas.

Más preferiblemente, la poliamida se selecciona del grupo que consiste en PA 6.6, PA 6, PA 6.10, PA 6.12, PA 11 y PA 12 y copoliamidas PA 6.6/6, PA 6/6.6, PA 6/6.T, PA 6.T/6, PA 6.10/6.T, PA 6.6/6.T, PA 6.T/6.6, PA 6.T/6.I, PA 6.T/6.I/6.6, PA 6.T/MPMD.T y sus mezclas, tales como PA 6.6/PA 6, PA 6.10/PA 6.6 y también son adecuadas PA 6.6/6.T/PA 6, PA 6.6, PA 6, PA 6.10, PA 6.12, PA 11 y PA 12, copoliamidas, tales como PA 66/6 y mezclas de poliamidas, tales como PA 66/PA 6.

También se prefiere que, además de la poliamida que se definió anteriormente, se usen otros polímeros termoplásticos en la composición de polímero termoplástico de la invención. Estos polímeros termoplásticos pueden seleccionarse de una amplia variedad de polímeros, en concreto polímeros sintéticos, que incluyen homopolímeros, copolímeros y copolímeros de bloque. También se pueden usar mezclas de uno o más polímeros termoplásticos. Una lista de polímeros sintéticos adecuados se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2008/119693 A1. Los ejemplos específicos de polímeros termoplásticos adecuados son, por ejemplo, poliftalamidas, poliésteres que incluyen resinas de poliéster insaturado, polisulfonas, poliimidas, poliolefinas, poliacrilatos, poliéter étercetonas, estirenos de acrilonitrilo y butadieno (ABS), poliuretanos, poliestirenos, policarbonatos, óxidos de polifenileno, resinas fenólicas y mezclas de los mismos.

Sin embargo, la poliamida descrita anteriormente es el polímero de base de la composición polimérica termoplástica.

Por lo tanto, se prefiere que la composición polimérica termoplástica de la invención comprenda la poliamida descrita anteriormente en una cantidad de al menos el 70 % en peso, más preferido de al menos el 80 % en peso, incluso más preferido de al menos el 90 % en peso, lo más preferido de al menos el 94 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica.

Según la invención, la composición polimérica termoplástica puede comprender la poliamida en una cantidad del 70 al 99 % en peso, preferentemente del 75 al 98 % en peso, más preferentemente del 85 al 95 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica.

Además de la poliamida, la composición polimérica termoplástica de la invención comprende un polímero con fósforo obtenible por policondensación de

a) al menos un monómero con fósforo seleccionado de aductos de

a1) 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y/o derivados de DOPO sustituidos en el núcleo, con

a2) al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o éster o anhídrido del mismo;

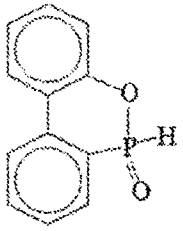
b) al menos un alcohol divalente que comprende una cadena principal de tipo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo con 4 a 16 átomos de carbono y con una cadena carbonada principal de al menos tres átomos de carbono entre los grupos hidroxilo del alcohol divalente; y

c) opcionalmente otros monómeros, con la excepción de los ácidos carboxílicos di- o multivalentes insaturados, y

en donde la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en el polímero.

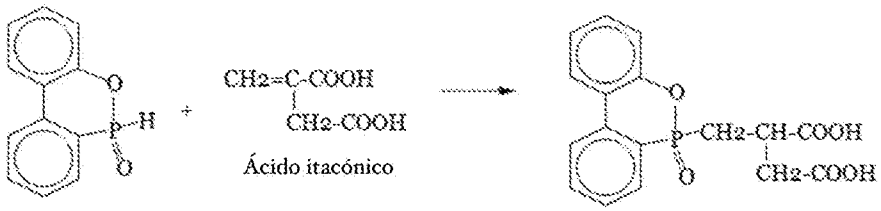
En una realización preferida, el polímero con fósforo está libre de halógeno.

En la reacción de policondensación, que hace que el polímero con fósforo de la presente invención sea obtenible, se usa un monómero con fósforo a). Este monómero es un aducto de 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y/o derivados de DOPO sustituidos en el núcleo con al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o éster o anhídrido del mismo. El DOPO tiene la siguiente estructura química:



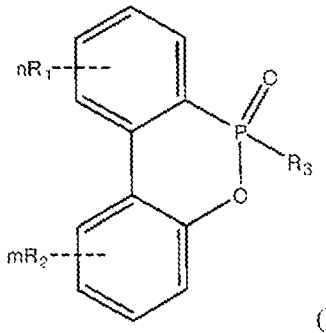
"Derivados de DOPO sustituidos en el núcleo" denota derivados del DOPO que llevan uno o más sustituyentes en los anillos aromáticos del DOPO. Cada anillo puede llevar de 0 a 4 sustituyentes, que pueden seleccionarse, por ejemplo, de alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi y aralquilo. El resto alquilo en alquilo, alcoxi y aralquilo puede tener, por ejemplo, de 1 a 30 átomos de carbono, que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y que pueden estar saturados o insaturados, preferiblemente saturados. El arilo en arilo, ariloxi y aralquilo puede comprender, por ejemplo, de 6 a 30 átomos de carbono, tales como fenilo y naftilo. Si la molécula de DOPO lleva más de un sustituyente en el núcleo, estos sustituyentes pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

Para obtener el monómero a) con fósforo, el DOPO y/o los derivados de DOPO sustituidos en el núcleo se hacen reaccionar con al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o éster o anhídrido del mismo para formar un aducto. Esta formación de aducto se muestra en el siguiente esquema de reacción a modo de ejemplo usando DOPO y ácido itacónico como ácido dicarboxílico insaturado. Sin embargo, debe entenderse que en lugar del DOPO, pueden usarse derivados de DOPO sustituidos en el núcleo, y en lugar del ácido itacónico, otros ácidos carboxílicos insaturados di- o multivalentes o ésteres o anhídridos de los mismos.



En una realización de la presente invención, el ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o éster o anhídrido del mismo es un ácido carboxílico divalente o éster o anhídrido del mismo. En una realización preferida, el ácido carboxílico divalente o éster o anhídrido del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido citracónico, ácido mesacónico y ácido tetrahidroftálico y ésteres y anhídridos de los mismos. Se prefieren particularmente el ácido itacónico y el ácido maleico y sus anhídridos.

En una realización de la presente invención, el monómero a) con fósforo puede seleccionarse de un compuesto representado por la siguiente fórmula general (I):



(I)

en donde n y m son números enteros de 0 a 4;

R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi y aralquilo, en donde, si más de uno de R_1 y/o R_2 están presentes, cada uno de estos sustituyentes puede ser idéntico o diferente entre sí; y

R_3 denota un resto derivado del ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o éster o anhídrido del mismo.

R_1 y R_2 se definen preferiblemente como anteriormente con respecto a la definición de los derivados de DOPO sustituidos en el núcleo. En una realización preferida, R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de alquilo(C_{1-8}) y alcoxi(C_{1-8}); y n y m son independientemente 0 o 1.

Con el fin de facilitar una alta termoestabilidad del polímero con fósforo final, se prefiere que el monómero a) con

fósforo no contenga ningún doble ni triple enlace carbono-carbono, excepto los enlaces aromáticos.

Cuando se usa el monómero a) con fósforo descrito anteriormente, el polímero con fósforo usado en la invención puede obtenerse por policondensación con al menos un alcohol divalente específico, es decir, con al menos un monómero b) formador de éster como se define a continuación. Esta reacción de policondensación da como resultado un poliéster.

Según la invención, el alcohol divalente específico comprende una cadena principal de tipo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo con 4 a 16 átomos de carbono, preferentemente con 5 a 12 átomos de carbono, más preferentemente con 6 a 10 átomos de carbono.

Adicionalmente, según la invención, el número de átomos de carbono, que separa los grupos hidroxilo del alcohol divalente, es de al menos tres átomos de carbono. En una realización de la invención, se prefiere que este número esté entre 3 y 16 átomos de carbono, más preferiblemente entre 4 y 12, incluso más preferiblemente entre 6 y 10.

Ventajosamente, el alcohol divalente de la invención no contiene fósforo.

En una realización preferida, el alcohol divalente de la invención se selecciona del grupo que consiste en 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dibutil-1,3-propanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 2-fenil-1,3-propanodiol, 2-fenil-1,2-propanodiol, 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol y mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, el monómero b) formador de éster de la invención es 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 2-fenil-1,3-propanodiol, 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol o mezclas de los mismos.

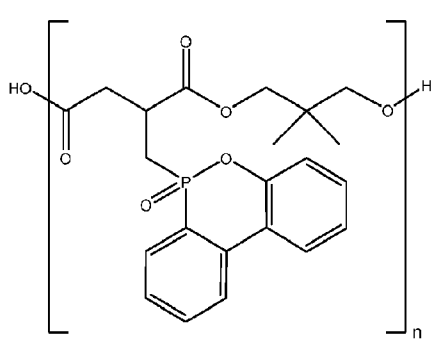
También se prefiere que el monómero b) formador de éster de la invención sea 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol o mezclas de los mismos.

En una realización más preferida, el monómero b) formador de éster de la invención es 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol.

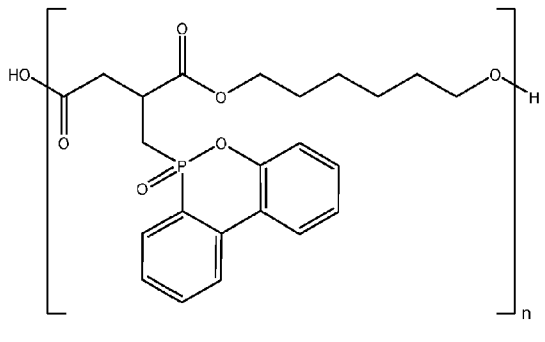
En una realización aún más preferida, el monómero b) formador de éster de la invención es 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,10-decanodiol o mezclas de los mismos.

En una realización más preferida, el monómero b) formador de éster es neopentilglicol o 1,6-hexanodiol.

El uso de neopentilglicol o 1,6-hexanodiol como monómero b) da como resultado polímeros que comprenden unidades repetitivas, que están representadas por las siguientes estructuras químicas (II o III):



II



III

Se prefiere que la fracción molar de unidades repetitivas (n) del polímero con fósforo según la invención, que es un poliéster, sea al menos 5, más preferido al menos 7, incluso más preferido al menos 8. En una realización de la invención, la fracción molar de unidades repetitivas del polímero con fósforo está entre 5 y 15, preferiblemente entre 6 y 10.

El polímero con fósforo descrito anteriormente puede comprender opcionalmente otros restos de monómero además del monómero a) con fósforo y el alcohol divalente (monómero b)). Estos otros monómeros no están particularmente limitados siempre que puedan reaccionar con el primer monómero a) y el segundo monómero b) para formar un polímero. Sin embargo, el otro monómero no es un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado. Preferiblemente, el otro monómero no contiene ningún doble ni triple enlace carbono-carbono excepto los enlaces aromáticos para obtener un polímero ignífugo final de alta estabilidad térmica.

Los "otros monómeros" c) pueden seleccionarse por ejemplo de ácidos carboxílicos di- y multivalentes y alcoholes di- o multivalentes, que pueden comprender o no átomos de fósforo u otros heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno y azufre. Pueden usarse otros monómeros, que pueden formar, por ejemplo, copolímeros de bloque con las unidades de poliéster de los monómeros a) y b).

Como se desea un alto contenido de fósforo para el polímero ignífugo de la invención, la cantidad de "otros monómeros" en el polímero debe ser baja, en concreto si los otros monómeros no contienen ningún átomo de fósforo. Por lo tanto, puede ser ventajoso si, por ejemplo, menos del 20 %, preferiblemente menos del 10 % e incluso más preferiblemente menos del 5 % de los restos monoméricos del polímero son restos de "otros monómeros" c). En una realización preferida, el polímero ignífugo de la invención no contiene ningún "otro monómero" c).

Si están presentes, "otros monómeros" c) pueden seleccionarse, por ejemplo, de derivados del ácido carboxifosfínico, tales como ácido carboxietilfenilfosfínico (CEPPA) y ácido carboxietilmetilfosfínico (CEMPA), derivados del ácido aminofosfínico que hacen un enlace amida por policondensación, tales como ácido aminometilfosfínico (AMPA), derivados del óxido de biscarboxifosfina, tales como óxido de bis(β-carboxietil)metilfosfina (CEMPO), derivados del óxido de bisaminofosfina que hacen un enlace amida por policondensación, tales como óxido de bis(3-aminopropil)metilfosfina (AMPO), dioles alifáticos, tales como monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol y 1,10-decanodiol, y alcoholes polivalentes, tales como isocianurato de tri-2-hidroxietilo (THEIC), glicerol, trimetiloletano, trimetililpropano, pentaeritritol y alcoholes de azúcar, tales como manitol, ácidos carboxílicos multivalentes, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido glutárico y ácido succínico, así como ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico, ácido glicólico, caprolactona y ácido málico.

Las propiedades químicas y físicas del polímero con fósforo que se ha descrito anteriormente pueden verse influidas al seleccionar monómeros di- o multivalentes. Si se emplean solamente monómeros divalentes, no se produce la ramificación de la cadena principal del polímero. Si se usan monómeros multivalentes, se producirá la ramificación. Al seleccionar una relación adecuada entre monómeros di y multivalentes, se puede adaptar el grado de ramificación y, por tanto, las propiedades del polímero.

Según la invención, la cantidad de grupos ácido terminales del polímero con fósforo es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en dicho polímero. Preferiblemente, la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero con fósforo es igual o menor a 10 mg de KOH/g, más preferiblemente igual o menor a 6 mg de KOH/g, incluso más preferiblemente igual o menor a 2 mg de KOH/g, lo más preferiblemente igual o menor a 1 mg de KOH/g, determinada por la valoración en piridina con NaOH. En una realización adicional de la invención, se prefiere que la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero sea de 0,1 mg de KOH/g o superior, más preferiblemente de 0,2 mg de KOH/g o superior, incluso más preferiblemente de 0,3 mg de KOH/g o superior, lo más preferiblemente de 0,8 mg de KOH/g o superior, determinada por la valoración en piridina con NaOH.

La cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en el polímero con fósforo de la invención está preferiblemente entre 5 y 50 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 10 mg y 40 mg de KOH/g, incluso más preferiblemente entre 15 y 35 mg de KOH/g, determinada por la valoración en piridina con NaOH.

La forma de controlar la cantidad de los grupos terminales se puede realizar mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, a través de la relación molar de monómeros a) y b) usada en la reacción de policondensación para producir el polímero con fósforo y/o por la cantidad de monómero monovalente c) usada en la reacción.

Para mejorar la compatibilidad con la poliamida de la composición polimérica termoplástica, el polímero con fósforo puede tener los extremos ocupados mediante reacción con un alcohol monovalente y/o un ácido carboxílico monovalente.

Se prefiere que el polímero con fósforo de la invención tenga un alto contenido de fósforo por encima del 5,0 % en peso. A lo largo de esta descripción, el contenido de fósforo se da en % en peso basado en el peso total del polímero. En realizaciones más preferidas, el polímero tiene un contenido de fósforo de al menos el 6,0 % en peso, más preferiblemente de al menos el 6,5 % en peso, incluso más preferiblemente de al menos el 7 % en peso. El límite superior del contenido de fósforo en el polímero de la invención no está particularmente limitado y depende de los monómeros usados. Generalmente, el contenido de fósforo no debe estar por encima del 18 % en peso, preferiblemente a un máximo del 14 % en peso, más preferiblemente a un máximo del 13 % en peso e incluso más preferiblemente a un máximo del 12 % en peso. Los límites inferior y superior propuestos para el contenido de fósforo pueden combinarse entre sí. Los intervalos adecuados son, por ejemplo, de más del 5,0 % a aproximadamente el 18 % en peso y de aproximadamente el 6,0 % a aproximadamente el 12 % en peso. También son posibles otras combinaciones de límites inferior y superior. En realizaciones preferidas, el contenido de fósforo es de

aproximadamente el 6,5 % a aproximadamente el 18 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 7,0 % a aproximadamente el 14 % en peso, cada uno del peso total del polímero.

El peso molecular promedio, Mn, del polímero con fósforo según la invención puede ser superior a 1 000 g/mol, tal como superior a 3 000 g/mol o incluso superior a 5 000 g/mol o superior a 10 000 g/mol. Es incluso más preferido que el peso molecular promedio, Mn, del polímero con fósforo según la invención esté entre 1 000 y 20 000 g/mol.

En una realización, el polímero con fósforo según la invención tiene preferiblemente una viscosidad dinámica de al menos 20 Pa·s, preferiblemente de al menos 100 Pa·s, incluso más preferiblemente de al menos 200 Pa·s, a una temperatura de 120 °C. En este intervalo de viscosidad, se obtiene una procesabilidad óptima del poliéster en el procedimiento de hilado por fusión y otros procedimientos de extrusión. La viscosidad deseada puede ajustarse mediante un control preciso del peso molecular promedio Mn, el grado de polimerización promedio Pn, y/o el grado de ramificación del poliéster.

Las propiedades químicas y físicas del polímero con fósforo según la invención pueden verse influidas adicionalmente por la temperatura y el tiempo de policondensación, el catalizador utilizado y la adición de, por ejemplo, monómeros de prolongación de cadena y de ramificación de cadena. También se pueden añadir termoestabilizantes. Para mejorar el color del polímero con fósforo según la invención, es posible además usar agentes abrillantadores ópticos conocidos.

Mediante el uso del polímero con fósforo como se ha descrito anteriormente en la composición polimérica termoplástica de la invención, todas las poliamidas mencionadas anteriormente pueden ser acabadas de una manera excelente para que sean agentes ignífugos sin influir en las propiedades importantes de la poliamida, tales como la viscosidad en estado fundido, el punto de fusión de la composición polimérica termoplástica obtenida después de mezclar la poliamida con el polímero con fósforo cambia solo hasta un punto en donde un procesamiento fiable, tal como un hilado por fusión, permanece completamente asegurado.

La cantidad de polímero con fósforo presente en la composición polimérica termoplástica de la invención no está particularmente limitada y puede ser seleccionada por un experto en la técnica a tenor de los requisitos. En una realización de la invención, la composición polimérica termoplástica de la invención puede comprender al menos el 1 % en peso, preferiblemente al menos el 4 % en peso, más preferiblemente al menos el 6 % en peso, del polímero con fósforo, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica. En otra realización, la composición polimérica termoplástica puede comprender de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 30 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 20 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 5 % al 15 % en peso, del polímero con fósforo, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica.

En una realización adicional, la composición polimérica termoplástica puede comprender el polímero con fósforo en una cantidad tal que la composición polimérica termoplástica final tiene un contenido de fósforo de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2 % en peso, en concreto de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica.

También es posible preparar primero una mezcla madre de una composición de polímero termoplástico que tiene un contenido de fósforo superior de hasta, por ejemplo, aproximadamente el 8 % en peso del peso total de la composición y después añadir esta mezcla madre a otra composición de polímero termoplástico para adaptar sus propiedades. Por ejemplo, para producir fibras poliméricas ignífugas, el polímero con fósforo según la invención se puede mezclar físicamente con una poliamida apropiada en la masa fundida, y la mezcla se hila directamente como una mezcla de polímeros que tiene un contenido de fósforo de entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 2 % en peso, para formar filamentos, o la mezcla se adapta después en términos de una mezcla madre que tiene un contenido de fósforo de entre aproximadamente el 2 % y aproximadamente el 8 % en peso, y después se añade al mismo o diferente tipo de poliamida y se hila a filamentos en una segunda etapa del procedimiento.

Además, según la invención, se prefiere que la composición polimérica termoplástica de la invención tenga una concentración de grupos amino terminales (GAT) que esté cercana a la concentración de GAT de la poliamida presente en la composición polimérica termoplástica. Esto conduce a una buena capacidad de tinción del artículo conformado, por ejemplo, fibras, que están constituidos por la composición polimérica termoplástica según la invención, especialmente cuando se emplean colorantes ácidos no metalizados para la tinción de las fibras (véase la publicación científica de S.M. Burkingshaw, "Chemical Principles of Synthetic Fiber Dyeing", Springer Science & Business Media, 30 de junio de 1995).

Por lo tanto, se prefiere que la composición polimérica termoplástica según la invención tenga una concentración de grupos amino terminales de al menos 10 meq/kg, más preferido de al menos 15 meq/kg, incluso más preferido de al menos 20 meq/kg, lo más preferido al menos 25 meq/kg, determinada mediante valoración potenciométrica. En una realización adicional de la invención, se prefiere que la composición polimérica termoplástica según la invención tenga una concentración de grupos amino terminales de entre 15 y 100 meq/kg, más preferiblemente entre 17 y 50 meq/kg, incluso más preferiblemente entre 35 y 60 meq/kg, determinada mediante valoración potenciométrica.

La composición polimérica termoplástica de la presente invención puede comprender adicionalmente otros agentes ignífugos o aditivos conocidos por un experto en la técnica, en concreto los agentes ignífugos y aditivos que se usan

en la preparación de fibras. Otros agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, cianurato de melamina, polifosfato de melamina, polifosfato de amonio y estannatos metálicos, preferiblemente estannato de cinc, boratos metálicos tales como borato de cinc, silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (por ejemplo, nombre comercial POSS de Hybrid Plastics) y las denominadas nanoarcillas basadas en los filosilicatos exfoliados montmorillonita y bentonita, tales como, por ejemplo, los productos Nanomer de Nanocor o Nanofil de Südchemie, e hidróxidos metálicos inorgánicos, tales como los productos Magnifin o Martinal de Martinswerk. Mediante el uso de estos aditivos se pueden modificar parámetros importantes para las propiedades ignífugas, por ejemplo, se pueden aumentar los índices colorimétricos de cono característicos THE (tiempo hasta el encendido), el PVDC (pico de la velocidad de desprendimiento de calor) se puede reducir y/o se puede mejorar una supresión deseada de la generación de gases de humo.

Tanto el polímero con fósforo como la composición polimérica termoplástica según la invención pueden comprender otros componentes, tales como agentes antigoteo, estabilizadores poliméricos, antioxidantes, estabilizadores de luz, captadores de peróxido, agentes de nucleación, cargas y agentes de refuerzo, y otros aditivos, tales como agentes compatibilizantes de mezcla, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes a prueba de llamas, agentes antiestáticos y agentes de soplado. Los ejemplos específicos de estos aditivos se describen en la solicitud de patente internacional WO 2008/119693 A1.

En una realización de la invención, la composición polimérica termoplástica consiste en la poliamida y el polímero con fósforo que se ha definido anteriormente.

Una realización adicional de la presente invención se refiere a un método para producir la composición polimérica termoplástica de la invención, en donde en una primera etapa el polímero con fósforo de la invención se obtiene haciendo reaccionar los monómeros a) con el monómero b) y opcionalmente c) tal como se definió, de manera que la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero con fósforo es menor que la de grupos hidroxilo terminales de dicho polímero, y, después, el polímero con fósforo obtenido se mezcla físicamente con la poliamida.

Según la invención, se prefiere que el polímero con fósforo se obtenga mediante una reacción de policondensación del monómero con fósforo a) y alcohol divalente b), y opcionalmente el monómero c). La reacción de policondensación comprende las siguientes etapas:

a) hacer reaccionar el 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y/o derivados sustituidos en el núcleo del mismo con al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado, o éster o anhídrido del mismo, para obtener un monómero con fósforo;

b) hacer reaccionar el monómero obtenido en la etapa a) con al menos un alcohol divalente tal como se definió anteriormente, y opcionalmente otros monómeros con la excepción de los ácidos carboxílicos di- o multivalentes insaturados; y

c) opcionalmente hacer reaccionar el polímero obtenido en la etapa b) con al menos un ácido carboxílico monovalente y/o alcohol monovalente para obtener un polímero con el extremo protegido.

En otra realización, el polímero con fósforo puede prepararse realizando la alcohólisis entre el alcohol divalente b) tal como se ha definido anteriormente y el monómero con fósforo a) que se ha esterificado previamente con un alcohol inferior volátil, por ejemplo etanol, metanol, propanol, butanol, etc.

Según la invención, el polímero con fósforo de la invención también se puede preparar realizando la reacción de policondensación simultáneamente con los monómeros a1) y a2), b) y c) tal como se ha definido anteriormente, en donde la formación del monómero a) se lleva a cabo *in situ* a través de la reacción de los monómeros a1) y a2).

Las condiciones de reacción adecuadas y en concreto las condiciones de policondensación las conoce el experto en la materia. Los parámetros específicos útiles se ejemplifican en los ejemplos que se muestran a continuación.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a artículos conformados que comprenden o consisten en la composición polimérica termoplástica de la invención.

En concreto, la invención se refiere a fibras poliméricas que se pueden obtener mediante el hilado por fusión de la composición polimérica termoplástica según la invención.

Puesto que la composición polimérica termoplástica muestra, además de las propiedades ignífugas mejoradas, también excelentes propiedades físicas, es posible hilar por fusión la composición en las condiciones que se usan habitualmente en la técnica.

Además, dichas fibras producidas muestran buenas propiedades de tinción, en concreto con respecto a los tintes ácidos no metalizados. No obstante, cada tinte, que se usa habitualmente en la técnica para teñir fibras y/o hilos, puede usarse para teñir los artículos conformados, en concreto las fibras, según la invención.

Preferiblemente, el tinte se selecciona del grupo que consiste en tintes metalizados, tintes no metalizados, tintes

diseminados, tintes monosulfonados, tintes disulfonados y mezclas de los mismos, como se conoce en la técnica. Más preferiblemente, según la invención, el tinte es un ácido no metalizado, por ejemplo, Dyestar, Archroma y CHT

Además, cada método conocido en la técnica puede usarse para teñir los artículos conformados / fibras de la invención.

Además, las fibras de la invención tienen preferiblemente un contenido total de fósforo de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2 % en peso, en concreto de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1 % en peso, basado en el peso total de la composición polimérica termoplástica, y por lo tanto son suficientemente ignífugas.

La invención se describirá ahora adicionalmente mediante los ejemplos que siguen, que, sin embargo, no deben entenderse en un sentido limitante.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos que siguen. Debe entenderse que los siguientes ejemplos son únicamente con fines ilustrativos.

Métodos de análisis:

Temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC, a 10 °C/min.

Inicio de la temperatura de degradación térmica determinada por TGA, a 10 °C/min con flujo de nitrógeno.

El número de ácidos e hidroxilos se determinó respectivamente mediante la valoración en piridina con NaOH, directamente o después de la reacción con anhídrido ftálico.

Contenido de fósforo por ICP/OES después de la mineralización sulfonítrica.

La concentración de grupos amino terminales (GAT) se determinó mediante valoración potenciométrica (unidad: meq/kg).

El índice de viscosidad (IV) (unidad: ml/g) se determinó en solución en ácido fórmico según la norma ISO307.

Materias primas:

Etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol adquiridos en Sigma Aldrich.

Ácido (6-óxido-6H-dibenzo (c,e) (1, 2) oxa-fosforín-6-il)butanodioico, Lunastab DDP, CAS [63562-33-4].

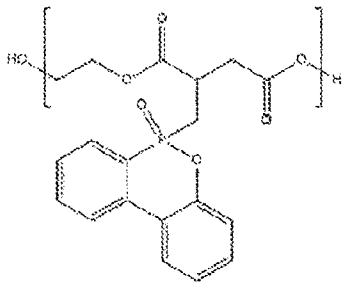
10-Óxido de 3-9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno, DOPO, CAS [35948-25-5], de TCI.

Ácido itacónico, CAS [97-65-4], adquirido a Sigma Aldrich.

Nexamita A99, CAS [34052-90-9], de Nexam Chemical.

Estabamida 26AE1, que es un PA66 de Solvay, que tiene el IV = 130 ml/g.

Ukanol FR80, de Schill Seilacher, que contiene el 8,0 % en peso de fósforo según la ficha técnica. El ukanol FR 80 se usa en el documento US 2013/0136911 A1 como agente ignífugo. Tiene la siguiente estructura química:

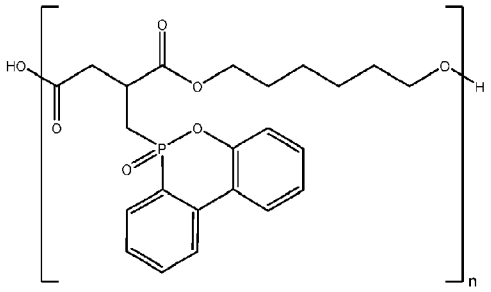


Síntesis del polímero con fósforo a escala de laboratorio

Ejemplo 1 (Producción de un poliéster con fósforo según la invención)

Se vertieron 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 44,3 g (0,375 mol) de 1,6-hexanodiol en un matraz de 1 l equipado con un agitador mecánico con entrada para vacío/nitrógeno y una columna de destilación seguida de un condensador y un termómetro interno. La temperatura se aumentó progresivamente a 160 °C en una atmósfera de nitrógeno, con agitación continua, y se mantuvo durante 1 h a esta temperatura. La temperatura se aumentó lentamente hasta 240 °C y

se mantuvo a esta temperatura durante 3 h, y el agua de reacción así producida se retiró continuamente por destilación. Después se detuvo el calentador y el aducto se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. El día siguiente, la temperatura se aumentó progresivamente a 160 °C en una atmósfera de nitrógeno y se introdujeron en el aducto 0,015 g de titanato de tetra-n-butilo en solución en 0,29 g de monoetilenglicol. A continuación, la temperatura se aumentó progresivamente hasta 240 °C. La columna se retiró a continuación, y la presión se redujo por debajo de 50 mbar durante 4 h, con agitación continua. Después de enfriar, se obtuvo un polímero vítreo que contenía cadenas de poliéster representadas por la siguiente fórmula:



en donde n indica la fracción molar de la unidad repetitiva del poliéster. El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

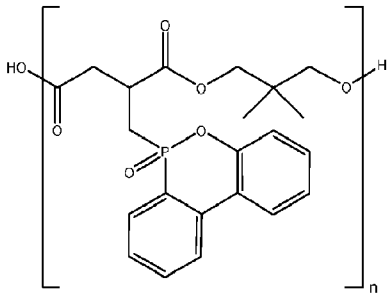
El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 42 °C y un inicio de degradación térmica de 390 °C.

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 0,3 mg de KOH/g y 32 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 8.

El contenido de fósforo fue del 7,0 % en peso.

Ejemplo 2 (Producción de un poliéster con fósforo según la invención)

De manera similar al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 39,1 g (0,375 mol) de neopentilglicol. Después de enfriar, se obtuvo un polímero vítreo que contenía cadenas de poliéster representadas por la siguiente fórmula:



en donde n indica la fracción molar de la unidad repetitiva del poliéster. El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 84 °C y un inicio de degradación térmica de 409 °C.

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 0,8 mg de KOH/g y 27 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 10.

El contenido de fósforo fue del 7,3 % en peso.

Ejemplo 3 (Producción de un poliéster con fósforo según la invención)

De manera similar al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 51,9 g (0,360 mol) de 1,4-ciclohexanodimetanol. Después de enfriar, se obtuvo un polímero vítreo. El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 81 °C y un inicio de degradación térmica de 410 °C.

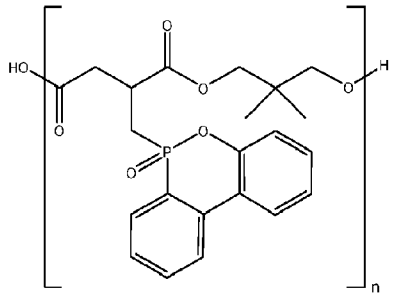
El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 0,5 mg de KOH/g y 39 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 6.

El contenido de fósforo fue del 6,7 % en peso.

Ejemplo 31 (Producción de un poliéster con fósforo según la invención)

Se vertieron 64,9 g (0,300 mol) de DOPO, 39,1 g (0,375 mol) de neopentilglicol y 13,0 g (0,100 mol) de ácido itacónico en un matraz de 1 l equipado con un agitador mecánico con entrada para vacío/nitrógeno y una columna de destilación seguida de un condensador y un termómetro interno. La temperatura se aumentó progresivamente hasta 120 °C en una atmósfera de nitrógeno, con agitación continua. Después se le añadieron 26,0 g (0,200 mol) de ácido itacónico en dos etapas. La temperatura se aumentó a 160 °C y se mantuvo durante 30 min a esta temperatura. La temperatura se aumentó lentamente hasta 190 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 h, y el agua de reacción así producida se retiró continuamente por destilación. Después se detuvo el calentador y el aducto se dejó enfriar a temperatura ambiente. El día siguiente, la temperatura se aumentó progresivamente hasta 160 °C en una atmósfera de nitrógeno y se introdujeron en el aducto 0,015 g de titanato de tetra-n-butilo en solución en 0,29 g de monoetilenglicol. A continuación, la temperatura se aumentó progresivamente hasta 190 °C. La columna se retiró entonces, y la presión se redujo por debajo de 50 mbar durante 4 h, con agitación continua.

Después de enfriar, se obtuvo un polímero vítreo que contenía cadenas de poliéster representadas por la siguiente fórmula:



en donde n indica la fracción molar de la unidad repetitiva del poliéster. El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 84 °C y un inicio de degradación térmica de 410 °C.

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 10,1 mg de KOH/g y 40,6 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 5.

El contenido de fósforo fue del 7,4 % en peso.

Ejemplo 32 (Producción de un poliéster con fósforo según la invención)

Se vertieron 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 39,1 g (0,375 mol) de neopentilglicol en un matraz de 1 l equipado con un agitador mecánico con entrada para vacío/nitrógeno y una columna de destilación seguida de un condensador y un termómetro interno. La temperatura se aumentó progresivamente hasta 160 °C en una atmósfera de nitrógeno, con agitación continua, y se mantuvo durante 1 h a esta temperatura. La temperatura se aumentó lentamente hasta 190 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 3 h, y el agua de reacción así producida se retiró continuamente por destilación. Después se detuvo el calentador y el aducto se dejó enfriar a temperatura ambiente. El día siguiente, la temperatura se aumentó progresivamente hasta 160 °C en una atmósfera de nitrógeno y se introdujeron en el aducto 0,015 g de titanato de tetra-n-butilo en solución en 0,29 g de monoetilenglicol. A continuación, la temperatura se aumentó progresivamente hasta 190 °C. La columna se retiró entonces, y la presión se redujo por debajo de 50 mbar durante 4 h, con agitación continua. Se toma una primera muestra del matraz.

A continuación, se le añaden 1,2 g de Nexamite A99, correspondiente al 1 % en peso del polímero que queda en el matraz, y la temperatura se mantiene a 190 °C, en una atmósfera de nitrógeno, durante 15 min con agitación continua. Después de enfriar, se obtuvieron polímeros vítreos, con los siguientes datos analíticos: El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 8,8 mg de KOH/g y 43,4 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 5. El número de ácidos e hidroxilos de la primera muestra, antes de la adición de Nexamite A99, fue respectivamente 14,6 mg de KOH/g y 44,1 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 5. Por tanto, la adición de Nexamite A99 permitió disminuir selectivamente el índice de acidez por debajo de 10 mg de KOH/g.

Ejemplo 33 (Producción de un poliéster con fósforo según la invención)

Se vertieron 393,0 g (1,135 mol) de Lunastab DDP y 147,8 g (1,419 mol) de neopentilglicol en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico con entrada para vacío/nitrógeno y una columna de destilación seguida de un condensador y varios sensores de temperatura y presión. La temperatura se aumentó progresivamente hasta 240 °C en una atmósfera de nitrógeno, con agitación continua, y se mantuvo durante 30 min a esta temperatura; luego la presión se disminuyó hasta 100 mbar en 30 min, y el agua de reacción así producida se retiró continuamente por destilación. Se rompió el vacío y se introdujeron en el aducto 0,039 g de titanato de tetra-n-butilo en solución en 0,79

g de monoetilenglicol. Después, la presión se redujo por debajo de 50 mbar durante 3 h y 30 min, con agitación continua. Finalmente, el reactor se purgó y el polímero se dejó enfriar. Se obtuvo un polímero vítreo, con los siguientes datos analíticos:

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 5,1 mg de KOH/g y 41,8 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 6.

Ejemplo comparativo 1 (CE1; producción de un poliéster con fósforo)

De manera similar al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 23,3 g (0,375 mol) de monoetilenglicol.

El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 86 °C y un inicio de degradación térmica de 406 °C.

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 2,7 mg de KOH/g y 14,2 mg de KOH/g, correspondientes a una fracción molar de la unidad repetitiva de aproximadamente n = 18.

El contenido de fósforo fue del 8,1 % en peso.

Ejemplo comparativo 2 (CE2, producción de un poliéster con fósforo)

De manera similar al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 28,5 g (0,375 mol) de 1,3-propanodiol.

El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 69 °C y un inicio de degradación térmica de 388 °C.

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 0,8 mg de KOH/g y 42,3 mg de KOH/g, correspondientes a una fracción molar de la unidad repetitiva de aproximadamente n = 7.

El contenido de fósforo fue del 7,6 % en peso.

Ejemplo comparativo 3 (CE3, producción de un poliéster con fósforo)

De manera similar al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 28,5 g (0,375 mol) de 1,2-propanodiol.

El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 85 °C y un inicio de degradación térmica de 364 °C.

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 5,6 mg de KOH/g y 20,2 mg de KOH/g, correspondientes a una fracción molar de la unidad repetitiva de aproximadamente n = 11.

El contenido de fósforo fue del 7,9 % en peso.

Ejemplo comparativo 4 (CE4; producción de un poliéster con fósforo)

De manera similar al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 33,8 g (0,375 mol) de 1,2-butanodiol.

El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El poliéster amorfo tenía una temperatura de transición vítrea de 81 °C y un inicio de degradación térmica de 360 °C.

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 15,6 mg de KOH/g y 7,5 mg de KOH/g, correspondientes a una fracción molar de la unidad repetitiva de aproximadamente n = 12.

El contenido de fósforo fue del 7,4 % en peso.

Ejemplo comparativo 5 (CE5; producción de un poliéster con fósforo)

De manera similar al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 29,7 g (0,330 mol) de 1,4-butanodiol.

El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 73,2 mg de KOH/g y 5,2 mg de KOH/g, correspondientes a

una fracción molar de la unidad repetitiva de aproximadamente n = 4.

El contenido de fósforo fue del 7,5 % en peso.

Ejemplo comparativo 51 (CE51, producción de un poliéster con fósforo)

De manera análoga al ejemplo 1, se sometieron a policondensación 103,9 g (0,300 mol) de Lunastab DDP y 31,9 g (0,270 mol) de 1,6-hexanodiol. Después de enfriar, se obtuvo un polímero vítreo. El polímero así obtenido tenía los siguientes datos analíticos:

El número de ácidos e hidroxilos fue respectivamente de 29,7 mg de KOH/g y 3,2 mg de KOH/g, correspondientes a aproximadamente n = 8.

El contenido de fósforo fue del 7,2 % en peso.

Preparación a escala de laboratorio de mezclas fundidas para las aplicaciones de hilado

Ejemplo 4 (Preparación de una mezcla fundida ignífuga según la invención)

Los gránulos de PA66 se secaron a 90 °C en un horno al vacío durante una noche. Se prepararon entonces 10 g de mezcla seca con PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo 1, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso para aproximadamente el 0,5 % en peso de fósforo en la composición final. La producción de la mezcla fundida se efectuó mediante mezcla en estado fundido con un micromezclador de doble husillo Xplore, equipado con un canal de reciclaje y un baño María de enfriamiento. El tiempo de mezcla en estado fundido antes de la extrusión se ajustó a 9 min, y la temperatura de fusión de la masa fue de 280 °C. La fuerza aplicada al husillo está relacionada con la viscosidad de la masa fundida. Fue justo después de la carga (1203 N) y al final de la mezcla en estado fundido (1193 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 21 meq/kg.

Ejemplo 5 (Preparación de una mezcla fundida ignífuga según la invención)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo 2 se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (1233 N) y al final de la mezcla en estado fundido (1298 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 17 meq/kg.

Ejemplo 6 (Preparación de una mezcla fundida ignífuga según la invención)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo 3 se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (1083 N) y al final de la mezcla en estado fundido (1015 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 20 meq/kg.

Ejemplo de referencia (Preparación de una mezcla fundida que no contiene un polímero con fósforo)

De manera similar al ejemplo 4, se mezclaron en estado fundido 10 g de PA66. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (984 N) y al final de la mezcla en estado fundido (1052 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 21 meq/kg.

Ejemplo comparativo 6 (CE6, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y Ukanol FR80 se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (960 N) y al final de la mezcla en estado fundido (215 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 2 meq/kg.

Ejemplo comparativo 7 (CE7, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo comparativo 1 (CE1) se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (990 N) y al final de la mezcla en estado fundido (220 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 0 meq/kg.

Ejemplo comparativo 8 (CE8, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo comparativo 2 (CE2) se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (1175 N) y al final de la mezcla en estado fundido (690 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 6 meq/kg.

Ejemplo comparativo 9 (CE9, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo comparativo 3 (CE3) se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (868 N) y al final de la mezcla en estado fundido (93 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 0 meq/kg.

Ejemplo comparativo 10 (CE10, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo comparativo 4 (CE4) se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (800 N) y al final de la mezcla en estado fundido (90 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 2 meq/kg.

Ejemplo comparativo 11 (CE11, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo comparativo 5 (CE5) se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (705 N) y al final de la mezcla en estado fundido (223 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 1 meq/kg.

Ejemplo comparativo 111 (CE111, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 4, PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo comparativo 51 (CE51) se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 94 %/6 % en peso. La fuerza aplicada al husillo fue justo después de la carga (1100 N) y al final de la mezcla en estado fundido (638 N). La concentración de los grupos amino terminales en la mezcla se midió a 3 meq/kg.

En la tabla 1 se presenta la evolución de las fuerzas aplicadas al husillo, que están relacionadas con la viscosidad en estado fundido de las mezclas.

Tabla 1

Mezcla	Fuerza inicial [N]	Fuerza final [N]	Variación [N]	Retención de la fuerza
Referencia	984	1052	68	107 %
CE6	960	215	-745	22 %
CE7	990	220	-770	22 %
CE8	1175	690	-485	59 %
CE9	868	93	-775	11 %
CE10	800	90	-710	11 %
CE11	705	223	-482	32 %
CE111	1100	638	-462	58 %
Ej. 4	1203	1193	-10	99 %
Ej. 5	1233	1298	65	105 %
Ej.6	1083	1015	-68	94 %

Como puede verse a partir de los resultados de la tabla 1, la mezcla fundida de poliamida con polímero con fósforo de la técnica anterior hace caer drásticamente la fuerza y la viscosidad en estado fundido de las mezclas, mientras que las composiciones de poliamida de la invención mantienen la fuerza y la viscosidad en estado fundido de las mezclas a un nivel apropiado, más cercano a la mezcla PA66 de referencia.

Además, solo las composiciones de poliamida de la invención mantienen una concentración de los grupos amino terminales (GAT) cercana a la referencia PA66, que es crítica para la capacidad de tinción del hilo.

Preparación a escala de laboratorio de mezclas fundidas para aplicaciones de moldeado

Ejemplo 7 (Preparación de una mezcla fundida ignífuga según la invención)

Los gránulos de PA66 se secaron a 90 °C en un horno de vacío durante una noche. Se preparó entonces una mezcla seca de 10 g con PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo 2, con la correspondiente relación 86 %/14 % en peso para aproximadamente el 1,0% en peso de fósforo en la composición final. La producción de la mezcla fundida se efectuó mediante la mezcla en estado fundido con un micromezclador de doble husillo Xplore, equipado con un canal

de reciclaje y un baño María de enfriamiento. El tiempo de mezcla en estado fundido antes de la extrusión se ajustó a 4 min, y la temperatura de fusión de la masa fue de 280 °C. La fuerza aplicada al husillo está relacionada con la viscosidad de la masa fundida. Fue después de 2 min (518 N) y al final de la mezcla en estado fundido (480 N).

Ejemplo 8 (Preparación de una mezcla fundida ignífuga según la invención)

De manera similar al ejemplo 7, se mezclaron en estado fundido PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo 2, con la relación correspondiente 79 %/21 % en peso para aproximadamente el 1,5 % en peso de fósforo en la composición final. La fuerza aplicada al husillo fue después de 2 min (213 N) y al final de la mezcla en estado fundido (210 N).

Ejemplo comparativo 12 (CE12, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 7, PA66 y Ukanol FR80 se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 87 %/13 % en peso para aproximadamente el 1,0 % en peso de fósforo en la composición final. La fuerza aplicada al husillo fue después de 2 min (418 N) y al final de la mezcla en estado fundido (215 N).

Ejemplo comparativo 13 (CE13, Preparación de una mezcla fundida ignífuga)

De manera similar al ejemplo 8, PA66 y Ukanol FR80 se mezclaron en estado fundido, con la relación correspondiente 81 %/19 % en peso para aproximadamente el 1,5 % en peso de fósforo en la composición final. La fuerza aplicada al husillo fue después de 2 min (145 N) y al final de la mezcla en estado fundido (40 N).

En la tabla 2 se presenta la evolución de las fuerzas aplicadas al husillo, que están relacionadas con la viscosidad en estado fundido de las mezclas.

Tabla 2

Mezcla	Fuerza a 2 min [N]	Fuerza a los 4 min [N]	Variación [N]	Retención de la fuerza
CE12	418	215	-203	51 %
CE13	268	145	-123	54 %
Ej. 7	518	480	-38	93 %
Ej. 8	213	210	-3	99 %

Como puede verse en la tabla 2, la mezcla fundida de la poliamida con el polímero con fósforo de la técnica anterior hace disminuir drásticamente la fuerza y la viscosidad en estado fundido de las mezclas, mientras que las composiciones de poliamida de la invención mantienen la fuerza y la viscosidad en estado fundido de las mezclas de una manera muy estable, evaluando una estabilidad del procedimiento apropiada para las aplicaciones de moldeado.

Preparación de fibra a escala piloto mediante hilado por fusión

Ejemplo 34 (Producción de una fibra ignífuga PA66 según la invención)

El PA66 y el polímero con fósforo del ejemplo 33 (E33) se mezclaron en estado fundido en una extrusora de doble husillo con la zona terminal ajustada a 280 °C, en una relación respectiva del 93,5 % / 6,5 % en peso. La hebra se enfrió en un baño María y se granuló. Los gránulos tenían un contenido de agua del 0,15 % y un contenido de fósforo del 0,5 % en peso.

Los gránulos se usaron para alimentar la extrusora de un solo husillo de un piloto de hilado, funcionando a 1 kg/h y 450 m/min. La zona terminal de la extrusora de un solo husillo, la temperatura del paquete y la temperatura de la boquilla se establecieron a 275 °C. El apresto usado fue Delion F5103, 1 % en peso sobre la fibra.

El índice de viscosidad de la fibra obtenida fue IV = 118 ml/g.

Ejemplo comparativo 14 (CE14, Producción de una fibra ignífuga PA66)

De manera similar al ejemplo 34 (E34), PA66 y Ukanol FR80 se mezclaron en estado fundido en una extrusora de doble husillo con la zona terminal fijada a 280 °C, en la relación respectiva del 94,0 % / 6,0 % en peso. La hebra se enfrió en un baño María y se granuló. Los gránulos tenían un contenido de agua del 0,15 % y un contenido de fósforo del 0,5 % en peso.

Los gránulos se usaron para alimentar la extrusora de un solo husillo de un piloto de hilado. Fue difícil hilar adecuadamente porque la masa fundida era muy fluida.

El índice de viscosidad de la fibra obtenida fue IV = 83 ml/g.

Ejemplo de referencia 2 (RE2, producción de una fibra PA66)

De manera similar al ejemplo 34 (E34), se usaron gránulos de PA66 para alimentar la extrusora de un solo husillo de un piloto de hilado.

El índice de viscosidad de la fibra obtenida fue IV = 132 ml/g.

Así, la fibra de E34, preparada con el polímero según la invención, tiene un índice de viscosidad cercano al de la fibra de referencia RE2. Por el contrario, la fibra de CE14 tiene un índice de viscosidad muy bajo, lejos del de la fibra de referencia, y fue difícil hilar.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica termoplástica que comprende una poliamida y un polímero con fósforo, en donde el polímero con fósforo se puede obtener por la policondensación de

a) al menos un monómero con fósforo seleccionado de aductos de

a1) 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y/o derivados de DOPO sustituidos en el núcleo, con

a2) al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o un éster o anhídrido del mismo;

b) al menos un alcohol divalente que comprende una cadena principal de tipo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo con 4 a 16 átomos de carbono y con una cadena carbonada principal de al menos tres átomos de carbono entre los grupos hidroxilo del alcohol divalente; y

c) opcionalmente otros monómeros, con la excepción de ácidos carboxílicos di- o multivalentes insaturados, y

en donde la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero con fósforo es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en dicho polímero.

2. La composición polimérica termoplástica según la reivindicación 1, en donde la poliamida se selecciona del grupo que consiste en PA 6, PA 10, PA 11, PA 12, PA 6.6, PA 6.9, PA 4.6, PA 4.10, PA 5.10, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14, PA 10.18, PA 12.12, PA 6.18, PA 6.36, PA 9.T, PA 6.T, PA 6.I, PA 10.T, PA PACM.6, PA MPMD.10, MPMD.6/MPMD.T, PA IPD.6, mezclas de las mismas y copolímeros basados en estas poliamidas.

3. La composición polimérica termoplástica según la reivindicación 1 o 2, en donde el ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o un éster o anhídrido del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido citracónico, ácido mesacónico y ácido tetrahidroftálico, y ésteres y anhídridos de los mismos.

4. La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el alcohol divalente se selecciona del grupo que consiste en 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dibutil-1,3-propanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,14-tetradecanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 2-fenil-1,3-propanodiol, 2-fenil-1,2-propanodiol, 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol y mezclas de los mismos.

5. La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero con fósforo es de menos de 10 mg de KOH/g y la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en el polímero es al menos 5 mg de KOH/g, determinada por valoración en piridina con NaOH.

6. La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero con fósforo es un poliéster, que tiene una fracción molar de unidades repetitivas de tipo éster de al menos 5.

7. La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero con fósforo tiene un peso molecular promedio entre 1 000 y 20 000.

8. La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición polimérica termoplástica comprende al menos el 70 % en peso de la poliamida y al menos el 1 % en peso del polímero con fósforo, basado en el peso total de la composición.

9. La composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición polimérica termoplástica tiene una concentración de grupos amino terminales de al menos 10 meq/kg determinada por valoración potenciométrica.

10. Método para preparar la composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde

a) el monómero con fósforo a), que es un aducto de los monómeros a1) y a2), reacciona con el alcohol divalente b) y opcionalmente el monómero c), de manera que la cantidad de grupos ácido terminales es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en el polímero con fósforo, y

b) el polímero con fósforo obtenido en la etapa a) se mezcla con la poliamida.

11. Un artículo conformado que comprende la composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. El artículo conformado según la reivindicación 11, en donde el artículo es una fibra que se puede obtener por hilado por fusión de la composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

13. El artículo conformado según la reivindicación 12, en donde la fibra tiene un contenido total de fósforo de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2 % en peso.

14. El artículo conformado según la reivindicación 12 o 13, en donde la fibra comprende la composición polimérica termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y al menos un tinte.

15. Uso de un polímero con fósforo como polímero ignífugo en una composición de poliamida, en donde el polímero con fósforo se puede obtener por la policondensación de

a) al menos un monómero con fósforo seleccionado de aductos de

a1) 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO) y/o derivados de DOPO sustituidos en el núcleo, con

a2) al menos un ácido carboxílico di- o multivalente insaturado o un éster o anhídrido del mismo;

b) al menos un alcohol divalente que comprende una cadena principal de tipo alquilo, cicloalquilo o alquilarilo con 4 a 16 átomos de carbono y con una cadena carbonada principal de al menos tres átomos de carbono entre los grupos hidroxilo del alcohol divalente; y

c) opcionalmente otros monómeros, con excepción de los ácidos carboxílicos di- o multivalentes insaturados, y

en donde la cantidad de grupos ácido terminales presentes en el polímero es menor que la cantidad de grupos hidroxilo terminales presentes en el polímero.