

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 899**

51 Int. Cl.:

C08G 69/14 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2018** **E 18180251 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2022** **EP 3587471**

54 Título: **Método para la preparación de un copolímero y filamentos de poliamida 6, copolímero de poliamida 6 ignífugo, y filamentos de copolímero**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2022

73 Titular/es:

UNIVERZA V LJUBLJANI (50.0%)
Kongresni trg 12
1000 Ljubljana, SI y
KEMIJSKI INSTITUT (50.0%)

72 Inventor/es:

JERMAN, IVAN;
COLOVIC, MARIJAN;
VASILJEVIC, JELENA;
SIMONCIC, BARBARA;
SEHIC, ALISA y
DEMSAR, ANDREJ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 928 899 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).

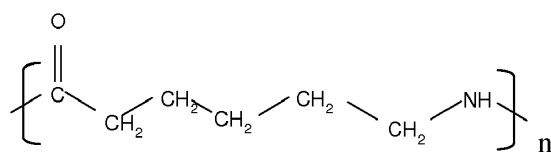
DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de un copolímero y filamentos de poliamida 6, copolímero de poliamida 6 ignífugo, y filamentos de copolímero

5 La invención se refiere a un método para la preparación de un copolímero de poliamida 6. Se refiere a un copolímero de poliamida 6 así obtenido, a su uso para la producción de filamentos o fibras de poliamida 6, y a filamentos e hilos de filamentos de poliamida 6 así obtenidos.

10 La invención se refiere al procedimiento de producción de fibras de poliamida 6 ignífugas (FR) reciclables con los comonomeros funcionalizados ignífugos a base de ϵ -caprolactama incorporados que permiten un reciclado en circuito cerrado. Se puede usar en el campo de los textiles técnicos de poliamida 6 y plásticos de ingeniería que representan los segmentos más grandes y de más rápido crecimiento del mercado global de poliamida.

A lo largo del texto, el término “poliamida 6” o “PA6” designa cualquier poliamida que comprende unidades repetitivas, denominada unidades repetitivas de poliamida 6, de fórmula:



en la que n designa el número de unidades repetitivas de dicha poliamida.

15 A lo largo del texto, la expresión “al menos sustancialmente” indica, de manera convencional, que no debe entenderse que un rasgo estructural o funcional marca una discontinuidad repentina, que no tendría sentido físico, sino que abarca no sólo esa estructura o esa función, sino también ligeras variaciones en esta estructura o en esta función que, en el contexto técnico en cuestión, producen un efecto de la misma naturaleza si no del mismo grado. Además, las expresiones “que incluye/comprende un/uno” son sinónimos de “que incluye/comprende al menos uno”.

20 La poliamida 6 (PA6) es uno de los polímeros de ingeniería clave con excelentes propiedades mecánicas y resistencia que permiten su producción mundial y su amplio uso en la fabricación de plástico industrial y doméstico. Además, PA6 ya se ha convertido en una de las materias primas más importantes para la producción de fibras textiles debido a sus excelentes propiedades de procesamiento, baja contracción de moldeo, bajo coste, y procesamiento simple. En consecuencia, el mercado global de fibra y plásticos de ingeniería de poliamida se valoró en USD 25,14 mil millones en 2016, y se prevé que crezca de manera constante y alcance los USD 30,76 mil millones para 2021. Mientras que los plásticos de PA6 representan el segmento más grande del mercado mundial de poliamida, el segmento de aplicación de fibra textil de PA6 es el de más rápido crecimiento. Además, PA6 tiene una característica excepcional, es decir, su reciclabilidad química de nuevo al monómero de ϵ -caprolactama, que clasifica a PA6 como un “polímero sostenible” y, en consecuencia, mejora drásticamente su reutilización y valor añadido. La reciclabilidad química de PA6 representa una solución ideal para la preservación de los recursos limitados del petróleo, la reducción de la contaminación ambiental global, y el establecimiento de la Estrategia de Economía Circular.

35 A pesar del uso generalizado de PA6 en diversas áreas económicas, aún no se ha resuelto un problema asociado con la inflamabilidad de las fibras de PA6. Es decir, PA6 tiene un inconveniente muy peligroso, que es su inflamabilidad inherente seguida de una combustión rápida con goteo intensivo de la masa fundida inflamable y una liberación de humo tóxico, lo que puede representar un gran riesgo y peligro para vidas preciosas y bienes materiales. Debido al altísimo número de muertes por incendios y pérdidas económicas de bienes materiales, la demanda de materiales de seguridad contra incendios por parte de la sociedad y la industria está aumentando rápidamente. A pesar de una producción bastante exitosa de materiales plásticos de moldeo de PA6 ignífugos, el desarrollo de fibras textiles de PA6 ignífugas (FR) siguió siendo un problema científico desafiante, y todavía no existen las fibras textiles de PA6 ignífugas (FR) disponibles comercialmente.

40 Uno de los principales problemas en la producción de fibras de poliamida 6 ignífugas es que se requieren cargas de FR superiores al 15% en peso para lograr una capacidad ignífuga eficiente, pero estas altas cargas son inaceptables para las fibras textiles debido también a la capacidad de hilado deteriorada, así como a propiedades de tracción. Esto representa las limitaciones más importantes en la producción de fibras de poliamida 6 ignífugas en comparación con los materiales plásticos de PA6 a granel. Por lo tanto, este antecedente se centra únicamente en el campo de las fibras de PA6 FR.

50 Otro problema importante incluye la aglomeración de aditivos FR en la matriz de PA6 cuando se usa el “enfoque de composición en estado fundido” en el procedimiento de hilado por fusión, que representa la estrategia más común para la producción de fibras compuestas de poliamida 6 ignífugas. Es decir, la alta reactividad en estado fundido y la escasa compatibilidad con los agentes ignífugos debido a los fuertes enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las cadenas de polímero de PA6 provocan la aglomeración de especies de aditivos ignífugos en partículas de tamaño

micrométrico con baja dispersión y distribución no uniforme en la matriz de PA6. La acción ignífuga de las especies ignífugas atrapadas en los aglomerados de tamaño micrométrico se inhibe debido a la incapacidad de las moléculas del FR atrapadas en el aglomerado para participar activamente en la acción ignífuga. Es decir, la acción ignífuga se produce a nivel nanoscópico. En el caso de los agregados de tamaño micrométrico, solo las moléculas más externas pueden participar eficientemente en la acción ignífuga. Por lo tanto, en el caso de los agentes ignífugos agregados, la carga porcentual en peso aumentada del aditivo ignífugo es inevitable para la capacidad ignífuga eficaz. Además, los aglomerados ignífugos de tamaño micrométrico perjudican la capacidad de hilado de los filamentos de material compuesto de PA6, ya que provocan la obstrucción de los filtros y las hileras a cargas de aditivo FR más altas. Los aglomerados también reducen significativamente las propiedades físicas y mecánicas de las fibras. En consecuencia, las cargas de aditivos ignífugos que son aceptables para el procedimiento continuo de hilado por fusión sólo proporcionan un efecto ignífugo deficiente.

Para resolver estos problemas, se han introducido dos enfoques principales en el procedimiento de hilado por fusión de las fibras de material compuesto de PA6/FR: (i) el uso de combinaciones de diferentes aditivos ignífugos con la acción sinérgica a bajas concentraciones en las mezclas madre de material compuesto de PA6/FR combinado en estado fundido, y (ii) la polimerización in situ de ϵ -caprolactama en presencia de los aditivos FR. Entre los aditivos ignífugos, se han investigado activamente los materiales ignífugos a base de fósforo (P) y nitrógeno (N) libres de halógenos, los FR inorgánicos, así como sus combinaciones. Los aditivos ignífugos libres de halógenos más comunes de uso comercial para PA6 son el dietilfosfinato de aluminio, el hipofosfito de aluminio, el cinurato de melamina y otros productos de melamina (pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina), hidróxido de magnesio, y nanoarcillas. Además, recientemente se desarrollaron y aplicaron como aditivos ignífugos para PA6 a granel nuevos compuestos de fósforo, tales como los ciclotrifosfacenos y los derivados del 9,10-dihidro-9-oxa-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO).

El documento US 2013/0136911 A1 describe la producción de fibras y filamentos ignífugos hechos de una mezcla de polímeros que tiene la siguiente composición: 60% en peso a 90% en peso de poliamida 66 (PA66), 6% en peso a 28% en peso de PA6, y 4% en peso a 12% en peso de al menos un FR basado en DOPO hecho de un policondensado. La fibra polimérica tiene las propiedades mecánicas requeridas para la producción textil.

Además, Xiao et al. (documento CN106675007 (A)) prepararon polimida 6 ignífuga introduciendo DDP como aditivo reactivo durante un procedimiento de polimerización de caprolactama en PA6. Antes de añadirlo a la polimerización, el DDP se hizo reaccionar con decametildiamina para formar la disolución de sal de DDP y obtener una estructura que contenía amidógeno y carboxilo en cada extremo. La poliamida 6 ignífuga sintetizada incluye segmentos de cadena de poliamida y segmentos de cadena de FR basado en DOPO. Los materiales compuestos contienen 3% en peso a 9% en peso de DDP. A partir de los materiales compuestos, las fibras se prepararon mediante hilado por fusión.

El problema crucial que surge de la incorporación de DDP o sal de DDP en la copoliamida ignífuga es un impedimento significativo de la reciclabilidad química de la poliamida 6 ignífuga nuevamente a monómero de ϵ -caprolactama, lo que representa un inconveniente importante de estos métodos de preparación. La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de fibras y tejidos compuestos de poliamida 6 ignífugos que preserva el reciclado de circuito cerrado de PA6. Este nuevo enfoque y procedimiento desarrollado representan una estrategia única también para la producción de plásticos de ingeniería.

La calidad de la poliamida ignífuga se describe mediante el protocolo UL94, que es un estándar para la seguridad de la inflamabilidad de los materiales plásticos para las piezas en los ensayos de dispositivos y electrodomésticos, que implica el ensayo con la llama del mechero Bunsen y la clasificación en cuatro etapas diferentes:

HB - combustión lenta de la muestra sujeta horizontalmente (con autoextinción),

V-2 - extinción de una muestra sujeta verticalmente dentro de los 30 segundos,

V-1 - extinción de una muestra sujeta verticalmente dentro de los 30 segundos sin goteo carbonizado de material plástico fundido, y

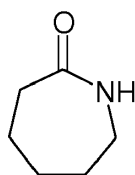
V-0 - extinción de una muestra sujeta verticalmente dentro de los 10 segundos.

En este contexto, la invención tiene por tanto como objetivo general proponer un método para la preparación de un copolímero de poliamida 6 ignífugo, y hacerlo en condiciones económicas compatibles con una operación a escala industrial.

Para ello, la invención se refiere a un método para la preparación de un copolímero de poliamida 6,

caracterizado por que se lleva a cabo una reacción de copolimerización entre:

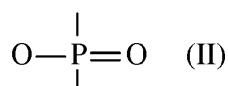
- al menos una caprolactama de fórmula (I):



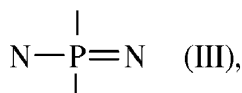
(I)

al menos una caprolactama, denominada caprolactama sustituida, que tiene un ciclo formado por seis átomos de carbono y un átomo de nitrógeno, en el que uno de dichos átomos de carbono, denominado C₂, está unido por un doble enlace a un átomo de oxígeno, y al menos uno de dichos átomos de carbono que es distinto de dicho C₂ está unido covalentemente a al menos un resto A, seleccionándose dicho resto A del grupo formado por:

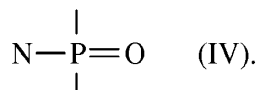
- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (II):



- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (III):



- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (IV):

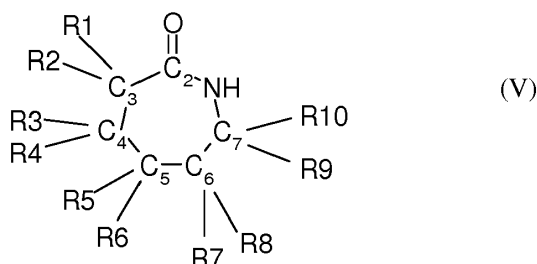


Los inventores han descubierto inesperadamente que es posible preparar un copolímero de poliamida 6 a partir de una caprolactama sustituida.

Aún más inesperadamente, los inventores han descubierto que es posible preparar un copolímero de poliamida 6 a partir de una caprolactama sustituida que porta grupos ignífugos, y que dicho copolímero de poliamida 6 es reciclable ya que puede volver a transformarse en caprolactama de fórmula (I).

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicho resto A se selecciona del grupo formado por fosfonatos, fosfinatos, fosfonamidatos, fosfacenos, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha caprolactama sustituida es de fórmula (V):

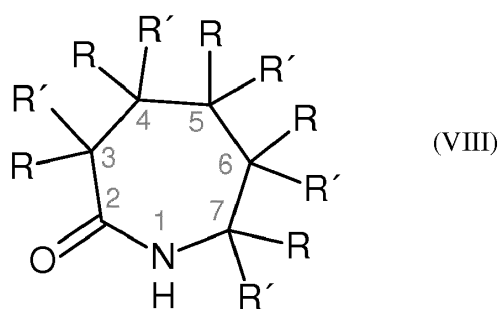


(V)

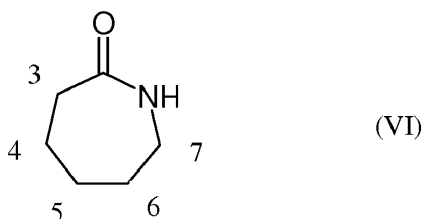
en la que:

- C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ designan átomos de carbono,
- R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ son grupos, de modo que al menos uno de R₁ a R₁₀ comprende dicho resto A y los otros R₁ a R₁₀ se escogen del grupo formado por H, grupo hidroxilo (OH), nitrilo, halógenos, grupos alquilo que contienen menos de 5 átomos de carbono, arilos que contienen menos de 10 átomos de carbono, halocarbonos que contienen menos de 5 átomos de carbono, alcoxi que contienen menos de 5 átomos de carbono, e hidrocarburos que contienen menos de tres átomos de oxígeno y menos de 5 átomos de carbono.

Dicha caprolactama de fórmula (V) también se puede representar como en la fórmula (VIII) siguiente, en la que R y R' de C₃ corresponden a R₁ y R₂, R y R' de C₄ corresponden a R₃ y R₄, R y R' de C₅ corresponden a R₅ y R₆, R y R' de C₆ corresponden a R₇ y R₈, y R y R' de C₇ corresponden a R₉ y R₁₀:



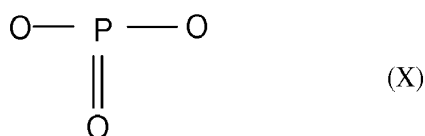
En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha caprolactama sustituida es de fórmula (VI):



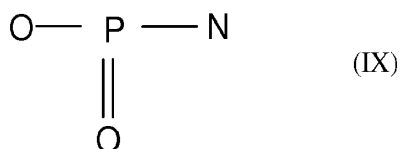
5 en la que 3, 4, 5, 6, 7 se refieren al número de cada uno de los átomos de carbono del ciclo de dicha caprolactama sustituida, y al menos uno de dichos carbonos 3 a 7 está unido a al menos un resto A (no mostrado en figura VI).

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, el resto A comprende al menos un átomo de fósforo pentavalente.

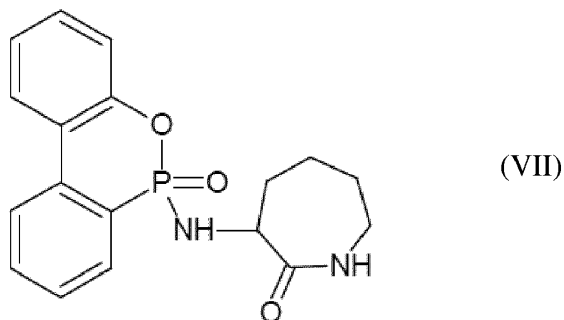
En algunas realizaciones particularmente ventajosas según la invención, dicha caprolactama está sustituida con un resto A que comprende al menos un grupo de fórmula (X):



10 En algunas realizaciones particularmente ventajosas según la invención, dicha caprolactama está sustituida con un resto A que comprende al menos un grupo de fórmula (IX):



15 En algunas realizaciones particularmente ventajosas según la invención, dicha caprolactama se sustituye con un resto A que contiene un resto 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO). En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha caprolactama sustituida es de fórmula (VII):



En algunas realizaciones ventajosas según la invención, antes de llevar a cabo dicha reacción de copolimerización, dicha caprolactama sustituida se prepara a partir de una α -amino- ϵ -caprolactama.

20 Dicha reacción de copolimerización puede llevarse a cabo en una atmósfera que contenga al menos un gas inerte, tal como gas nitrógeno (N_2), o al menos un gas noble, o solo gas o gases nobles, o solo gas nitrógeno (N_2). En algunas

realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo en una atmósfera que contiene al menos un gas escogido del grupo formado por gases nobles, gases inertes, y mezclas de los mismos, particularmente escogido del grupo formado por helio (He), neón (Ne), argón (Ar), criptón (Kr), xenón (Xe), y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo en atmósfera de argón.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo a una temperatura entre 170°C y 300°C, y más particularmente entre 190°C y 260°C, por ejemplo entre 210°C y 250°C. .

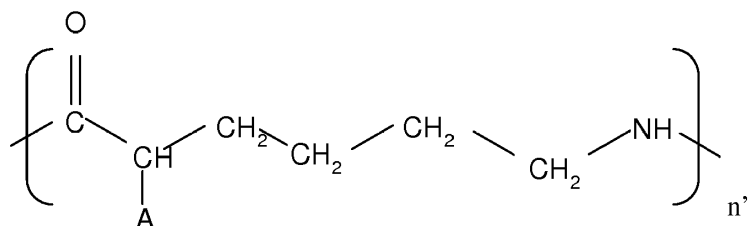
En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo a una temperatura entre 170° y 300°C durante al menos 30 minutos, particularmente durante al menos 1 hora, más particularmente durante al menos 3 horas, y por ejemplo entre 4 horas y 10 horas.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se realiza a una presión superior a la atmosférica, y más particularmente a presión autógena en autoclave.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo con 80% a 95% en peso de caprolactama de fórmula (I) y 5% a 20% de dicha caprolactama sustituida, con respecto a la masa total de dicha caprolactama de fórmula (I) y dicha caprolactama sustituida.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo con adición de un iniciador de dicha reacción de copolimerización. En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicho iniciador de polimerización se escoge del grupo formado por agua, ácido aminocaproico, ε-caprolactamato de sodio, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo con agua como iniciador de dicha reacción de copolimerización.

La invención también se refiere a un copolímero de poliamida 6 que contiene al menos 8% en peso de unidades repetitivas, denominadas unidades repetitivas sustituidas de poliamida 6, de fórmula:

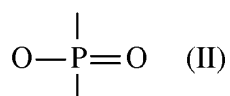


en la que n' designa el número de dichas unidades repetitivas sustituidas en dicho copolímero de poliamida 6,

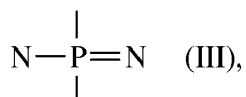
en comparación con la masa total de dicho copolímero de poliamida 6, determinada por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS),

seleccionándose dicho resto A del grupo formado por:

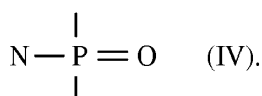
- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (II):



- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (III):



- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (IV):



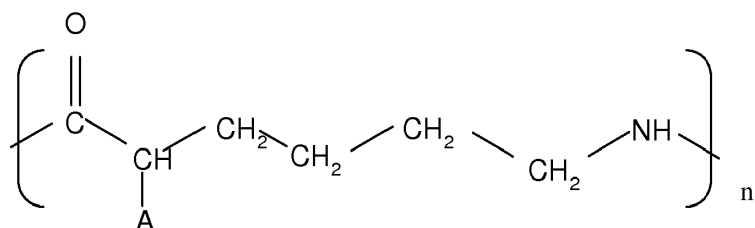
En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicho copolímero de poliamida 6 tiene un peso molecular medio numérico de 25.000 g/mol a 30.000 g/mol, determinado por cromatografía de líquidos de alta presión de exclusión por tamaño (SEC-HPLC).

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicho copolímero de poliamida 6 tiene unidades repetitivas de poliamida 6 y unidades repetitivas sustituidas de poliamida 6 dispuestas como copolímeros aleatorios, copolímeros alternos, copolímeros de bloques, copolímeros de injerto, o copolímeros de los mismos. En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicho copolímero de poliamida 6 está formado por filamentos (o "fibras").

- 5 En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicho copolímero de poliamida 6 está formado por hilos de filamentos.

La invención también se refiere a un método para la preparación de filamentos de un copolímero de poliamida 6, caracterizado por que:

- 10 - se selecciona un copolímero de poliamida 6 que contiene al menos 8% en peso de unidades repetitivas, denominadas unidades repetitivas sustituidas de poliamida 6, de fórmula:

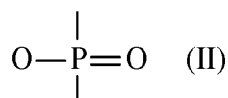


en la que n' designa el número de dichas unidades repetitivas sustituidas en dicho copolímero de poliamida 6,

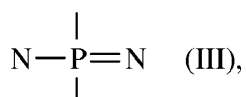
en comparación con la masa total de dicho copolímero de poliamida 6, determinada por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS),

- 15 seleccionándose dicho resto A del grupo formado por:

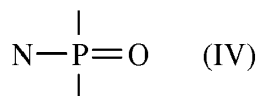
- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (II):



- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (III):



- 20 restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (IV):



- se lleva a cabo una etapa de formación de filamentos escogida del grupo formado por hilado por fusión y extrusión de dicho copolímero de poliamida 6.

- 25 Según la presente invención, se describe el procedimiento de producción de copolímero a granel de poliamida 6 ignífuga, hilos de filamentos compuestos, y tejidos de materiales textiles. El procedimiento se lleva a cabo mientras se preserva el reciclaje químico de ciclo cerrado de la poliamida 6 ignífuga de nuevo al monómero de ε-caprolactama (CL). El procedimiento comprende la síntesis avanzada de nuevos comonómeros de ε-caprolactama funcionalizados con FR (FR-CL), la copolimerización de PA6 usando CL y FR-CL de diferentes relaciones, la granulación de materiales compuestos de poliamida 6 ignífugos, y el hilado por fusión en los hilos de filamento que se tejen adicionalmente en los tejidos de punto. Además, la presente invención describe los nuevos copolímeros de poliamida 6 ignífugos, hilos de filamentos compuestos, y tejidos de materiales textiles, que se han producido usando el procedimiento innovador.

- 30 El material de copolímero de poliamida 6 ignífugo proporcionado por la invención se caracteriza por una extinción instantánea de la llama y una mayor estabilidad térmica. Las buenas propiedades físicas y químicas de los copolímeros de poliamida 6 ignífugos cumplen con las características de procesamiento de los procedimientos de hilado por fusión, moldeo por inyección, y extrusión, y son adecuados para la incorporación in situ de diferentes aditivos o por composición en estado fundido.
- 35

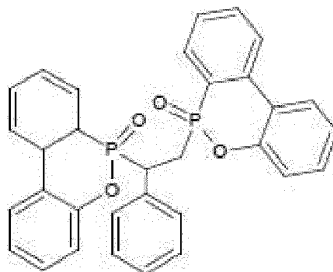
El material de copolímero de poliamida 6 ignífugo proporcionado por la invención permite la producción de materiales textiles ignífugos para diferentes aplicaciones técnicas, en particular materiales textiles de protección y domésticos, y materiales textiles para la construcción, vehículos de transporte e industria aeronáutica, y agroindustrias.

Además, el material de copolímero de poliamida 6 ignífugo procesado por moldeo por inyección o extrusión es particularmente útil para los materiales termoplásticos de ingeniería, y más particularmente láminas, películas flexibles, varillas y tubos que pueden cumplir con los requisitos de seguridad contra incendios. Ejemplos de las aplicaciones preferidas son los componentes eléctricos y electrónicos, los soportes de cables, los componentes de automóviles, las abrazaderas y los canales en el ferrocarril, la aviación, y la construcción naval.

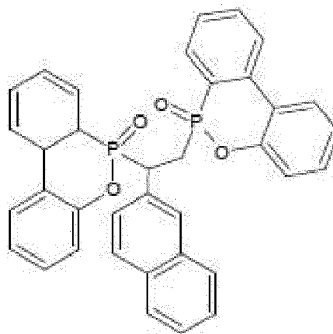
La preservación del reciclaje químico del material de copolímero de poliamida 6 ignífugo proporcionado por la invención permite "cerrar el círculo" de los ciclos de vida del producto a través de un mayor reciclaje y reutilización, y proporciona beneficios tanto para el medio ambiente como para la economía.

Durante el procedimiento de polimerización en el que se polimeriza la ϵ -caprolactama no modificada, los copolímeros presentados anteriormente se pueden usar como aditivos ignífugos.

La invención también se refiere a una composición que comprende un copolímero de poliamida 6 según la invención y fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, fosfonamidatos y otras moléculas a base de fósforo como aditivos ignífugos. En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dichos aditivos se escogen del grupo formado por 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina,6'6'-(1,2-fenetil)bis-,6'6'-dióxido (DOPO2-fenitilo), de fórmula:



y 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina,6'6'-(1,2-naftaleno)bis-,6'6'-dióxido (DOPO2-naftaleno), de fórmula:



El uso de tales aditivos permite aumentar aún más las propiedades ignífugas de dicha composición que comprende un copolímero de poliamida 6 según la invención. Una composición de este tipo que comprende un copolímero de poliamida 6 según la invención y al menos dicho aditivo puede denominarse "nanocompuesto", en el que dicho copolímero de poliamida 6 forma una matriz de dicho nanocompuesto, y dicho aditivo actúa como carga de dicho nanocompuesto. Dichos aditivos no se copolimerizan ni reaccionan con dicho copolímero de poliamida 6.

La invención también se refiere a un método de preparación de un copolímero de poliamida 6 *in situ* en presencia de 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina,6'6'-(1,2-fenetil)bis-,6'6'-dióxido (DOPO2-fenitilo) y 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina,6'6'-(1,2-naftaleno)bis-,6'6'-dióxido (DOPO2-naftaleno), a un método de preparación de filamentos de nanocompuesto de polímero y copolímero de poliamida 6, filamentos e hilos de filamentos de nanocompuesto de polímero y copolímero de poliamida 6, que se caracterizan en combinación por todas o algunas de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha reacción de polimerización se lleva a cabo con 85% a 95% en peso de caprolactama de fórmula (I), 10% a 0% en peso de dicha caprolactama sustituida, y hasta 15%(0% a 15%) en peso de dichos aditivos (tales como DOP02-fenitilo y DOPO2-naftaleno), en comparación con la masa total de dicha caprolactama, dicha caprolactama sustituida y dicho DOPO2-fenitilo y DOPO2-naftaleno.

En algunas realizaciones ventajosas según la invención, dicha polimerización *in situ* de caprolactama y caprolactama sustituida, en presencia de DOPO2-fenitilo y DOPO2-naftaleno, solos o en la mezcla de reacción, se lleva a cabo a

una temperatura entre 170°C y 300°C durante al menos 30 minutos, particularmente durante al menos 1 hora, más particularmente durante al menos 3 horas, y por ejemplo entre 6 horas y 10 horas.

La invención también se refiere a un método de preparación de un copolímero de poliamida 6, a un copolímero de poliamida 6, a un método de preparación de filamentos de copolímero de poliamida 6, a filamentos e hilos de filamentos de copolímero de poliamida 6, que se caracterizan en combinación por todas o algunas de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

Otros objetivos, características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto con la lectura de la siguiente descripción, dada a título de ejemplo no limitativo y que hace referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- 10 - la figura 1 es un espectro de RMN ^1H de fosfonamidato de DOPO-CL obtenido en CDCl_3 en espectrómetro de RMN de 300 MHz,
- la figura 2 es una curva termogravimétrica del monómero FR de fosfonamidato de DOPO-CL en atmósfera de argón,
- la figura 3 es una muestra de lámina de un material de copolímero de FR PA6 según la invención antes (A) y después (B y C) del ensayo estándar UL94;
- 15 - la figura 4 muestra fotografías del copolímero de FR PA6 según la invención en forma de hilo multifilamento (E) y tejido de punto (F).

El espectro de RMN de la figura 1 se obtuvo con un espectrómetro de RMN Varian® vendido bajo el nombre Unity Inova 300® por LABX® (Midland, Canadá). La figura 1 muestra la intensidad de la señal en función del desplazamiento químico, en ppm. La identificación del desplazamiento químico del espectro de RMN de la figura 1 es: RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 7,85-7,95 ppm (m, 3H); 7,55-7,67 ppm (t, 1H); 7,37-7,5 ppm (m, 1H); 7,27-7,37 ppm (m, 1H); 7,10-7,25 ppm (m, 3H); 4,67 ppm (d, 1H); 4,60 ppm (d, 1H); 4,34 ppm (m, 2H); 4,31 ppm (m, 2H); 3,13 ppm (m, 2H); 2,12 ppm (s, 2H); 2,08 ppm (s, 2H); 1,93 ppm (m, 1H); 1,88 ppm (m, 1H); 1,73 ppm (m, 1H); 1,69 ppm (m, 1H); 1,65 ppm (m, 1H); 1,60 ppm (m, 1H); 1,56 ppm (m, 1H); 1,49 ppm (m, 1H); 1,26 ppm (m, 1H); 1,25 ppm (m, 1H), en el que "s" es para singlete, "d" es para doblete, "t" es para triplete, y "m" es para multiplete.

- 20
- 25 La figura 2 es una curva obtenida por análisis termogravimétrico (TGA) del monómero FR de fosfonamidato de DOPO-CL en atmósfera de argón. La figura 2 muestra el porcentaje de masa (%) en función de la temperatura en °C (0°C a 800°C).

Según esta invención, las películas delgadas y láminas, fibras y materiales textiles de poliamida 6 ignífuga se pueden preparar a partir de copolímeros de poliamida 6 ignífugos obtenidos en una reacción de copolimerización con apertura de anillo (hidrolítica o aniónica) de ϵ -caprolactama (CL) y ϵ -caprolactama modificada ignífuga (FR-CL). El tipo de enlace de la funcionalidad ignífuga en el anillo de caprolactama es responsable de la obtención de diversos comonómeros de FR-CL: fosfatos, fosfonatos, fosfinatos, fosfonamidatos y otras moléculas basadas en fósforo a base de caprolactama. La inclusión de 10% en peso de fosfonamidato de FR-CL en el procedimiento de copolimerización, en el que el contenido de fósforo en la mezcla de copolimerización está entre 0,01 y 3%, permite obtener un copolímero de poliamida 6 ignífugo con una viscosidad relativa de 2,0 Pa·s (según DIN 51562 del año 1999). El copolímero obtenido es adecuado para el procedimiento de extrusión e hilado por fusión para la producción de hilos de filamento, que se pueden tejer en tejidos. Además, se encontró que el alto porcentaje en peso de FR PA6 contiene una pequeña fracción de copolímeros de bajo peso molecular, y por lo tanto se puede usar como aditivo ignífugo reactivo para el procedimiento de polimerización in situ de ϵ -caprolactama o en el procedimiento de composición en estado fundido con PA6 de diferentes viscosidades.

Este producto está hecho preferiblemente de ϵ -caprolactama y ϵ -caprolactama funcionalizada con agente ignífugo que, una vez completamente polimerizada, permite la producción de materiales de fibra y textiles de suficiente resistencia y propiedades instantáneas de autoextinción.

El procedimiento según esta invención consiste por lo tanto en varias etapas independientes de preparación de fibras de poliamida 6 ignífugas; síntesis de monómeros, copolimerización de ϵ -caprolactama y ϵ -caprolactama funcionalizada con agente ignífugo, que permite la preparación de copolímeros de poliamida 6 ignífugos de viscosidad adecuada usados para la producción de fibras y la ejecución de las siguientes etapas interrelacionadas:

- etapa (i) la modificación ignífuga de ϵ -caprolactama se logra usando diferentes precursores también basados en ϵ -caprolactama (azúcares, L-lisina, α -amino- ϵ -caprolactama, α -bromo- ϵ -caprolactama, etc., véase la Tabla 1). Los precursores para la síntesis de caprolactama ignífuga (FR-CL), preferiblemente precursores basados en ϵ -caprolactama, se obtienen de fuentes biológicas, o se sintetizan a partir de precursores obtenidos de fuentes biológicas. Los precursores basados en ϵ -caprolactama para la síntesis de FR-CL podrían ser análogos de ϵ -caprolactama funcionalizados con -OH, -X (X= Cl, Br, I) o -NH₂, en los que los grupos funcionales también están ubicados en una posición diferente a la α (véase la Tabla 1). Se prefiere la reacción del grupo amino para la obtención del comonómero. En diferentes realizaciones, se pueden usar diferentes compuestos de fósforo, es

decir, diferentes dialquilsfosfitos, para la obtención de comonómeros de fosfonamidatos. La funcionalización de FR se realiza de tal manera que no influye en la reacción de polimerización. La parte polimerizable de la molécula FR es ϵ -caprolactama, y la parte de la molécula que contiene fósforo permanece unida covalentemente a la cadena polimérica de PA6. Preferiblemente, se usa la reacción de Atherton-Todd de α -amino- ϵ -caprolactama con fosfito de dimetilo, fosfito de dibencilo, fosfito de difenilo, o DOPO, para obtener fosfonamidatos basados en caprolactama.

- etapa (ii) copolimerización de ϵ -caprolactama y análogo ignífugo de ϵ -caprolactama (FR-CL) sin o con la adición de DOP02-fenetilo y DOPO2-naftaleno, solos y en mezcla, en diferentes relaciones moleculares, FR-CL en diferentes relaciones moleculares con adición de agua y/o ácido aminocaproico y/o ϵ -caprolactamato de sodio para lograr el peso molecular adecuado y asegurar una viscosidad relativa igual a 2,0 adecuada para el procedimiento de hilado por fusión. Este iniciador solo se integra de forma limitada en la estructura del polímero, y por lo tanto puede estar presente en cantidades limitadas;
- etapa (iii) producción de mezcla madre para ajustar las propiedades finales de FR del copolímero;
- etapa (iv) procedimiento de hilado por fusión del copolímero de poliamida 6 ignífugo para la producción de fibras de PA6 ignífugas usadas en diferentes productos textiles técnicos.

En la realización preferida de la invención, en la etapa (i), el precursor para la síntesis de FR-CL se puede seleccionar entre moléculas de ϵ -caprolactama de la tabla 1 que portan un grupo funcional en el que es factible la unión covalente de la molécula de FR. En la reacción de Atherton-Todd de α -amino- ϵ -caprolactama y DOPO, se obtiene el comonómero de fosfonamidato de DOPO-CL. En diferentes realizaciones, se pueden usar diferentes compuestos de fósforo, es decir, DOPO, fosfito de dimetilo, fosfito de dibencilo, fosfito de difenilo...

Tabla 1:

CL sustituida	3-R	4-R	5-R	6-R	7-R
	3-R'	4-R'	5-R'	6-R'	7-R'
a	Cl	H	H	H	H
	H	H	H	H	H
b	Cl	H	H	H	H
	Cl	H	H	H	H
c	H	H	CH ₃	H	H
	H	H	CHCl ₂	H	H
d	H	H	CH ₃	H	H
	H	H	CCl ₃	H	H
e	Br	H	H	H	H
	H	H	H	H	H
f	Br	H	H	H	H
	Br	H	H	H	H
g	H	H	Br	Br	H
	H	H	H	H	H
h	Br	H	H	Ph	H
	H	H	H	H	H
i	Br	H	H	H	Ph
	H	H	H	H	H
j	H	H	H	H	CH ₂ -CH ₂ -Br
	H	H	H	H	H
k	I	H	H	H	H
	H	H	H	H	H
l	H	H	CH ₂ -I	H	H
	H	H	H	H	H
m	H	H	H	H	H
	H	H	CH ₂ -I	H	H
n	NH ₂	H	H	H	H
	H	H	H	H	H
o	NH ₂	H	H	OH	H
	H	H	H	H	H
p	OH	H	H	H	H
	Ph	H	H	H	H
q	OH	H	H	H	H
	CN	H	H	H	H
r	H	H	CH ₂ OH	H	H
	H	H	H	H	H

CL sustituida	3-R	4-R	5-R	6-R	7-R
	3-R'	4-R'	5-R'	6-R'	7-R'
s	H	H	H	H	H
	H	H	CH ₂ OH	H	H
t	CH ₂ CH ₂ OH	H	H	H	H
	H	H	H	H	H
u	H	H	OH	H	H
	H	H	H	H	H
v	H	H	H	H	H
	H	H	OH	H	H
w	Ph ₂ C-OH	H	H	H	H
	H	H	H	H	H
x	H	H	OH	CH ₃	H
	H	H	H	H	H
y	H	H	H	H	H
	H	H	OH	CH ₃	H
z	H	H	H	CH ₃	H
	H	H	OH	H	H
B	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂ OH
	H	H	H	H	H
c	H	OH	H	CH ₃	H
	H	H	H	CH ₃	H
D	NH ₂	H	H	CH ₃	H
	H	H	H	CH ₃	H
E	Cl	H	H	CH ₃	H
	H	H	H	CH ₃	H
F	Cl	H	Ph	H	H
	H	H	CH ₃	H	H
G	Br	OH	H	H	H
	H	CH ₃	H	H	H
H	OH	Br	H	H	H
	CH ₃ O	H	H	H	H
I	OH	Br	H	H	H
	OH	H	H	H	H
J	H	OH	OH	OH	H
	H	H	H	H	H
K	OH	H	OH	COOCH ₃	H
	H	H	H	H	H
L	Cl	H	Ph	H	H
	Cl	H	CH ₃	H	H
M	H	H	OCH ₃	CH ₃	H
	H	H	OCH ₃	CH ₂ OH	H
N	OH	OH	OH	OH	H
	H	H	H	H	H

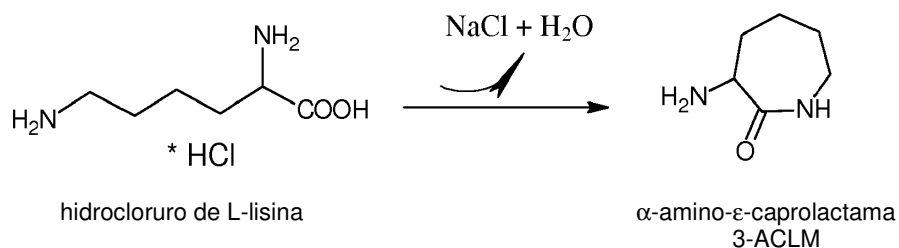
En todos estos compuestos de la Tabla 1, los dos sustituyentes para R y R' para cada átomo de carbono se pueden colocar hacia adelante o hacia atrás (según la representación de Cram).

En la Tabla 1, cada grupo R y R' se refiere a la fórmula (VIII), y "Ph" simboliza un grupo fenilo.

- 5 En la Tabla 1, los grupos que se pueden sustituir por restos FR son: Br, Cl, CHCl₂, CCl₃, OH, CH₂OH, CH₂CH₂OH, Ph₂C-OH, CH₂-I, CH₂-CH₂-Br, y NH₂.

EJEMPLO 1: Síntesis de α -amino- ϵ -caprolactama.

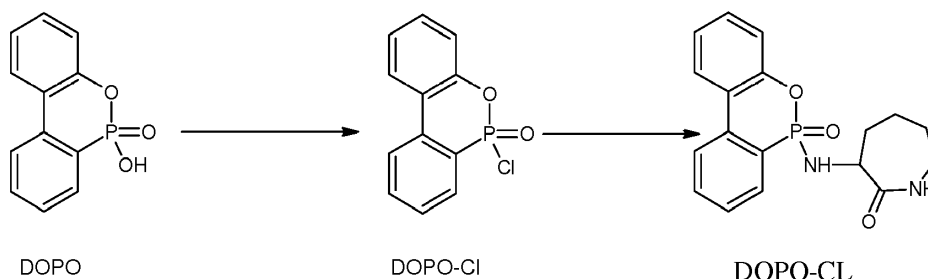
- 10 La primera parte del etapa (i) se refiere a la reacción de síntesis de α -amino- ϵ -caprolactama, en la que se neutralizan 0,8 moles (146,08 g) de hidrocloreto de L-lisina con 0,8 mmoles de NaOH, y después se añaden 7,2 moles (689,09 g) de Al₂O₃, seguido de 4 l de 1-hexanol. Esta mezcla se calienta preferiblemente en un intervalo de temperatura de 156-158°C, y se calienta a reflujo preferiblemente durante 5 horas. El rendimiento de α -amino- ϵ -caprolactama, producido por esta reacción, es superior al 70%. La mezcla de reacción enfriada se puede filtrar, y el hexanol se puede reducir a presión reducida. Se puede obtener material bruto de color amarillo claro.



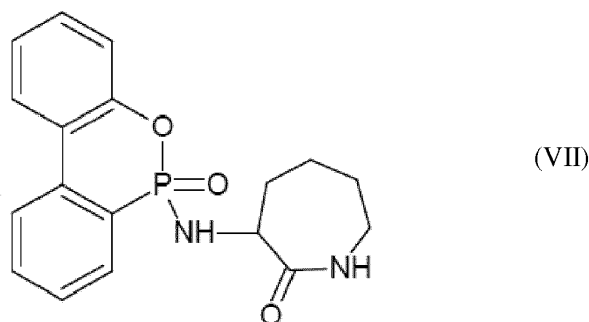
También pueden ser precursores basados en ϵ -caprolactama para la síntesis del comonomero FR, es decir, caprolactama funcionalizada con halógeno o hidroxilo (véase la Tabla 1). Estos tipos de precursores son adecuados, por ejemplo, para la obtención de comonomeros FR basados en fosfato o fosfonato. También podría usarse como material de partida en la síntesis de sus precursores aminoderivados para la síntesis de nuevos comonomeros basados en fosfonamidato.

EJEMPLO 2: Síntesis de fosfonamidato de DOPO basado en ϵ -caprolactama, DOPO-CL;

A continuación se muestra el ejemplo del procedimiento de síntesis para la producción de α -amino- ϵ -caprolactama:



El material bruto preparado en el Ejemplo 1 se usa entonces para la funcionalización ignífuga de dicha α -amino- ϵ -caprolactama y la preparación de monómeros ignífugos, en el que 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido (DOPO) (86,48 g, 0,4 moles) se disuelve en 400 ml de diclorometano (DCM), se agita, y se enfría hasta una temperatura de 0°C. Se disuelve cloruro de sulfurilo (54,24 g, 0,4 moles) en 200 ml de diclorometano, y se añade gota a gota a la mezcla de reacción a una velocidad tal que la temperatura de reacción no supere la temperatura de 10°C. Los gases de HCl y SO₂ obtenidos de las mezclas de reacción son capturados por la disolución de KOH. Después de añadir todo el cloruro de sulfurilo a la mezcla de reacción, la disolución debe calentarse hasta temperatura ambiente, y mezclarse hasta que se detenga el burbujeo de la disolución de KOH. La reacción se prosigue después del enfriamiento. Por separado, a la mezcla de reacción enfriada (en baño de hielo) se añadieron gota a gota 44,52 g de trietilamina (0,44 moles) y 53,8 g de α -amino- ϵ -caprolactama (0,4 moles) disueltos en 200 ml de diclorometano, respectivamente. Después de que esas disoluciones se hayan añadido por completo, la disolución se deja calentar hasta temperatura ambiente, y se continúa agitando hasta que todo el material de partida se haya consumido durante la noche. Una vez finalizada la reacción, el diclorometano se redujo por evaporación. El residuo bruto se trató con diferentes disolventes orgánicos, tales como acetona, tetrahidrofurano y diclorometano, para el aislamiento del producto. El procedimiento debe repetirse hasta aislar todo el producto. El rendimiento de la reacción de caprolactama funcionalizada con DOPO (DOPO-CL) obtenida como producto final del etapa (i) fue 86,5 g (60%). La fórmula de la caprolactama funcionalizada con DOPO (DOPO-CL) es la fórmula (VII):



La estructura molecular de dicha DOPO-CL se confirma mediante RMN ¹H presentada en la Figura 1.

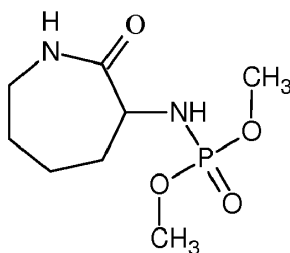
EJEMPLO 3: Síntesis de dimetilfosfonamidato basado en ϵ -caprolactama, DMP-CL

- α -amino- ϵ -caprolactama (ACLM): 67,3 g (0,525 moles)
- fosfito de dimetilo (DMP): 55,3 g (0,502 moles)

- diclorometano (DCM): 400 ml
- cloruro de sulfurilo: 67,8 g (0,502 moles)
- trietilamina (TEA): 56,5 g (0,55 moles)

5 El material bruto preparado en el Ejemplo 1 se usa de manera similar al Ejemplo 2, en el que se usa fosfito de dimetilo en lugar de DOPO.

La DMP-CL obtenida (caprolactama sustituida con DMP) tiene la fórmula:

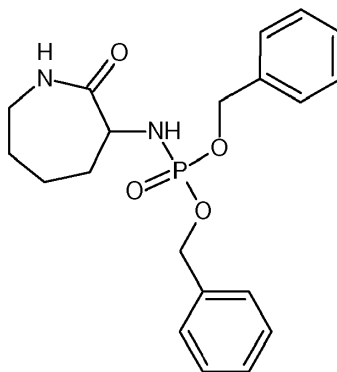


EJEMPLO 4: Síntesis de dibencilfosfonamidato basado en ε-caprolactama, DBP-CL;

- α-amino-ε-caprolactama (ACLM): 33,6 g (0,26 moles)
- 10 - fosfito de dibencilo (DBP): 65,6 g (0,25 moles)
- diclorometano (DCM): 300 ml
- cloruro de sulfurilo: 33,9 g (0,251 moles)
- trietilamina (TEA) 56,5 g (0,55 moles)

15 El material bruto preparado en el Ejemplo 1 se usa de manera similar al Ejemplo 2, en el que se usa fosfito de dibencilo en lugar de DOPO.

La DBP-CL obtenida (caprolactama sustituida con DBP) tiene la fórmula:

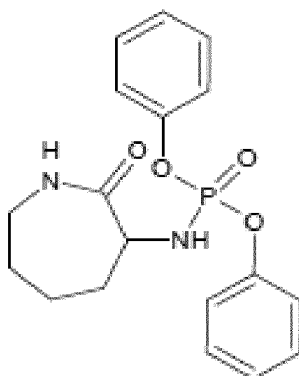


EJEMPLO 5: Síntesis de difenilfosfonamidato basado en ε-caprolactama, DPP-CL;

- α-amino-ε-caprolactama (ACLM): 33,6 g (0,26 moles)
- 20 - fosfito de difenilo (DPP): 62,5 g (0,25 moles)
- diclorometano (DCM): 300 ml
- cloruro de sulfurilo 33,9 g (0,251 moles)
- trietilamina (TEA) 56,5 g (0,55 mol)

25 El material bruto preparado en el Ejemplo 1 se usa de manera similar al Ejemplo 2, en el que se usa fosfito de difenilo en lugar de DOPO.

La DPP-CL obtenida (caprolactama sustituida con DPP) tiene la fórmula:



La etapa (ii) se refiere a la preparación de copolímero de FR poliamida 6 a granel mediante polimerización de apertura de anillo hidrolítica o aniónica. La ϵ -caprolactama y la caprolactama sustituida (FR-CL) se pueden añadir en reactor de autoclave de politetrafluoroetileno (PTFE, vendido bajo el nombre de Teflon®), u otra herramienta de polimerización, en diferentes relaciones, fundido en atmósfera inerte y agitado, seguido de la adición de iniciador de la polimerización (cantidad catalítica de agua y/o ácido aminocaproico y/o caprolactamato de sodio) y calentado a presión mejorada preferiblemente durante tres horas (véase la Figura 2). A continuación se presentan otros ejemplos.

El polímero obtenido se puede triturar y someter a reflujo en diclorometano (DCM), se puede filtrar y después secar en un horno durante la noche a 90°C a vacío, en el que los monómeros restantes y los polímeros cortos se eliminan del polímero a granel; en particular, la misma etapa puede realizarse sólo a través de presión reducida.

En el procedimiento de polimerización, los comonómeros pueden ser una combinación de dos o más monómeros FR diferentes mencionados anteriormente en combinación con ϵ -caprolactama. Dada la polimerización parcial, los copolímeros pueden calentarse e incorporarse a la estructura ignífuga nuevamente más tarde en un procedimiento de seguimiento por separado.

EJEMPLO 6: Polimerización de poliamida 6 ignífuga por polimerización hidrolítica

ϵ -caprolactama, DOPO-CL y H₂O se usaron en la relación de porcentaje en peso de 94:5:1. Después de un mezclamiento uniforme en estado fundido de la ϵ -caprolactama y DOPO-CL con agitación y en atmósfera de argón, se añadió agua como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 230°C durante 6 h.

EJEMPLO 7: Polimerización de poliamida 6 ignífuga por polimerización hidrolítica

ϵ -caprolactama, DOPO-CL y H₂O se usaron en la relación de porcentaje en peso de 89:10:1. Después de un mezclamiento uniforme en estado fundido de la ϵ -caprolactama y la α -DOPO- ϵ -caprolactama con agitación y en atmósfera de argón, se añadió agua como iniciador, y la reacción de copolimerización se llevó a cabo a 230°C durante 6 h.

EJEMPLO 8: Polimerización de poliamida 6 ignífuga por polimerización hidrolítica

ϵ -caprolactama, DOPO-CL y H₂O se usaron en la relación de porcentaje en peso de 79:20:1. Después de un mezclamiento uniforme en estado fundido de ϵ -caprolactama y DOPO-CL con agitación y en atmósfera de argón, se añadió agua como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 230°C durante 6 h.

Ejemplo 9: Polimerización de poliamida 6 ignífuga mediante adición de ácido aminocaproico como iniciador de la polimerización

Se usaron ϵ -caprolactama, DOPO-CL y ácido aminocaproico en una relación de porcentaje en peso de 89:10:1. Después de un mezclamiento uniforme en estado fundido de α -caprolactama y DOPO-CL con agitación y en atmósfera de argón, se añadió ácido aminocaproico como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 230°C durante 6 h.

EJEMPLO 10: Polimerización de poliamida 6 ignífuga mediante adición de ϵ -caprolactamato de sodio como iniciador de la polimerización

Se usaron ϵ -caprolactama, DOPO-CL y ϵ -caprolactamato de sodio en una relación de porcentaje en peso de 89:10:1. Después de un mezclamiento uniforme en estado fundido de ϵ -caprolactama y DOPO-CL con agitación y en atmósfera de argón, se añadió ϵ -caprolactamato de sodio como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 230°C durante 6 h.

EJEMPLO 11: Polimerización de poliamida 6 ignífuga por polimerización hidrolítica

ϵ -caprolactama, DOPO-CL, DOPO2-fenetilo (FED) y H₂O se usaron en la relación de porcentaje en peso de 89:5:5:1. Después de un mezclado uniforme en estado fundido de ϵ -caprolactama y DOPO-CL y DOPO2-fenetilo (FED) con agitación y en atmósfera de argón, se añadió agua como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 250°C durante 10 h.

5 EJEMPLO 12: Polimerización de poliamida 6 ignífuga por polimerización hidrolítica

ϵ -caprolactama, DOPO-CL, DOPO2-naftaleno (NED) y H₂O se usaron en la relación de porcentaje en peso de 89:5:5:1. Después de un mezclado uniforme en estado fundido de ϵ -caprolactama y DOPO-CL y DOPO2-naftaleno con agitación y en atmósfera de argón, se añadió agua como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 250°C durante 10 h.

10 EJEMPLO 13: Polimerización de poliamida 6 ignífuga por polimerización hidrolítica

ϵ -caprolactama, DOPO2-fenetilo (FED) y H₂O se usaron en la relación de porcentaje en peso de 89:10:1. Después de un mezclado uniforme en estado fundido de ϵ -caprolactama y DOPO2-fenetilo (FED) con agitación y en atmósfera de argón, se añadió agua como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 250°C durante 10 h.

EJEMPLO 14: Polimerización de poliamida 6 ignífuga por polimerización hidrolítica

- 15 ϵ -caprolactama, DOPO2-naftaleno y H₂O se usaron en la relación de porcentaje en peso de 89:5:5:1. Después de un mezclado uniforme en estado fundido de ϵ -caprolactama y DOPO2-naftaleno (NED) con agitación y en atmósfera de argón, se añadió agua como iniciador, y se llevó a cabo la reacción de copolimerización a 250°C durante 10 h.

EJEMPLO 15: Hilado por fusión

- 20 El DOPO/PA6 se molió en gránulos y se secó a 100°C durante 3 horas antes del procesamiento. Los hilos de múltiples filamentos de material compuesto de DOPO/PA6 se produjeron en un procedimiento de hilado por fusión usando un dispositivo de hilado por fusión de laboratorio (vendido por la empresa EXTRUSION SYSTEM®, Ltd. (Bradford, Gran Bretaña)). Los peletes se introdujeron en una extrusora de tornillo, que giraba y actuaba con fricción sobre ellos. La temperatura de hilado para DOPO/PA6 se ajustó a 210°C en todas las zonas, es decir, la extrusora, la bomba de hilado, y el paquete de hilado. La masa fundida se hizo pasar a través de un filtro de 35 μ m. La hilera para el hilado de múltiples filamentos tenía 10 orificios con diámetros de 0,35 mm. La masa fundida se extruyó a través de los orificios de las boquillas giratorias, se enfrió en la zona de enfriamiento al aire a 20°C, y el hilo de múltiples filamentos creado se enrolló en una primera bobina a una velocidad de 50 m/min, o en tubos, antes de tejerlo.

Las buenas propiedades mecánicas de las fibras hiladas permitieron tejerlas con éxito, lo que permitió la producción de un material textil de PA6 ignífugo con extinción de llama instantánea y clasificaciones V-0 del ensayo UL-94.

- 30 Durante el procedimiento de polimerización en el que se polimeriza la ϵ -caprolactama no modificada, los copolímeros presentados anteriormente se pueden usar como aditivos ignífugos, aunque los copolímeros se pueden usar sin pretratamiento con agua o presión reducida, de modo que la reacción de polimerización se pueda ajustar de manera óptima.

- 35 Durante el procedimiento de polimerización en el que se polimeriza la ϵ -caprolactama no modificada, los copolímeros presentados anteriormente o los cooligómeros se pueden usar como aditivos ignífugos sin y con la presencia de DOPO2-fenetilo y DOPO2-naftaleno, aunque los copolímeros se pueden usar sin pretratamiento con agua o presión reducida, para que la reacción de polimerización se pueda ajustar de manera óptima.

Tabla 2: Viscosidad relativa, temperatura de fusión y temperatura de cristalización para ejemplos seleccionados

Ejemplo	Viscosidad relativa (-)	Temperatura de cristalización (°C)	Temperatura de fusión (°C)	ΔH_m2 (J/g)
6	1.6	163	209	58
7	1.5	155	202	49
8	1.4	139	187	33
9	1.6	146	199	45
10	1.1	152	187	37
11	2.0	166	203	52

- 40 ΔH_m2 es el calor latente de fusión de dicho copolímero de poliamida 6.

Sin embargo, la relación de unidades repetitivas de poliamida 6 que tienen un resto A (resto ignífugo) en el copolímero obtenido es un parámetro significativo para una acción ignífuga satisfactoria. La poliamida 6 ignífuga posee propiedades ignífugas preferiblemente si la concentración de comonomero ignífugo (es decir, FR-CL) en la estructura ignífuga contiene al menos 0,01 y/o no más de 10% en peso, prefiriéndose que la poliamida ignífuga contenga 0,01 a 1,3% en peso de fósforo. El elevado 8% en peso de monómero FR es esencial para la distribución uniforme del comonomero ignífugo en la estructura polimérica, a fin de que la poliamida ignífuga de la invención tenga características no inflamables evaluadas por el protocolo UL94.

Sin embargo, también es posible aplicar comonomero en concentraciones más pequeñas que contienen 0,01 a 0,8% en peso de monómero ignífugo en la estructura del polímero de FR PA6, en el que se logra una baja calidad de inflamabilidad no fácil evaluada por el protocolo UL94.

Durante la producción de la mezcla madre en la etapa (iii), los polímeros de PA6 se pueden mezclar con polvos de copolímero FR triturados, en los que la concentración de fósforo se puede identificar entre 0,01 y 1,3% en peso.

Sin embargo, la invención abre nuevas posibilidades para la modificación de FR PA6, incluyendo plaquetas modificadas, grafeno y/o nanotubos de carbono de pared múltiple para mejorar la conductividad de la poliamida 6 ignífuga y/o las propiedades antibacterianas, en las que se añaden aditivos basados en carbono y/o plata en estado fundido.

Según la invención, la poliamida 6 ignífuga puede prepararse mediante extrusión y/o procedimiento de hilado por fusión/bobinado, y retirarse a una velocidad de hilera de 500 m/min a 1500 m/min en hilo de múltiples filamentos. Además, es ventajoso que los filamentos o múltiples filamentos producidos puedan usarse para producir estructuras textiles, más especialmente géneros de punto, tejidos tejidos y no tejidos.

Además, es ventajoso que la poliamida 6 ignífuga se pueda usar como aditivo para otras poliamidas, pudiendo ajustarse la concentración de fósforo entre 0,01% en peso y 1,3% en peso.

EJEMPLO 16: Producción de fibras

La figura 7 muestra una fotografía de un hilo de múltiples filamentos de FR PA6 (E) y una fotografía de un material compuesto de FR PA6 de tejido de punto (F).

Poliamida 6 comercial vendida bajo el nombre ECONYL® por la compañía AquafilSLO® (Ljubljana, Eslovenia) y la copoliamida 6 FR se pueden usar en una relación en peso de 7:1. Esto se hace usando una unidad de hilado por fusión, que comprende una extrusora de un solo tornillo, una bomba de hilado por fusión, y 10 boquillas, y también una bobinadora de alta velocidad, con la que las fibras producidas se alargan y se producen en el grosor final. El hilo final consta de 10 filamentos individuales con un grosor entre 20 µm y 120 µm.

Sin embargo, el ensayo del comportamiento de combustión del tejido de bucle formado producido a partir de los filamentos mencionados anteriormente dio como resultado un tejido ignífugo, incluso aunque se aplicó la llama de un mechero Bunsen varias veces durante 8 segundos.

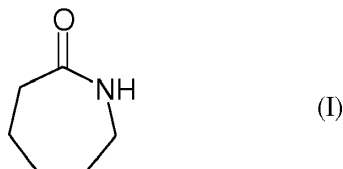
La figura 3 presenta una muestra de lámina preparada con el material de copolímero FR PA6 que incluye ε-caprolactama funcionalizada con DOPO al 10% en peso antes (A) y después (B y C) del ensayo estándar UL94. La lámina no se quema (B), y la gota derretida de la muestra no enciende el indicador de algodón (C). El material de copolímero FR PA6 está clasificado como V-0.

La invención se puede variar de muchas maneras con respecto a las realizaciones y variaciones descritas anteriormente y en los ejemplos e ilustradas en las figuras. Además, se puede añadir un copolímero de poliamida 6 según la invención a otros polímeros y actuar como un ignífugo para estos polímeros.

REIVINDICACIONES

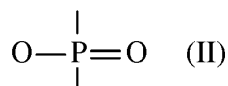
1. Método para la preparación de un copolímero de poliamida 6, caracterizado por que se lleva a cabo una reacción de copolimerización entre:

- al menos una caprolactama de fórmula (I):

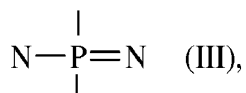


- al menos una caprolactama, denominada caprolactama sustituida, que tiene un ciclo formado por seis átomos de carbono y un átomo de nitrógeno, en el que uno de dichos átomos de carbono, denominado C₂, está unido por un doble enlace a un átomo de oxígeno, y al menos uno de dichos átomos de carbono que es distinto de dicho C₂ está unido covalentemente a al menos un resto A, seleccionándose dicho resto A del grupo formado por:

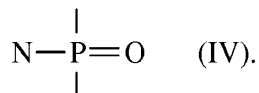
- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (II):



- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (III):

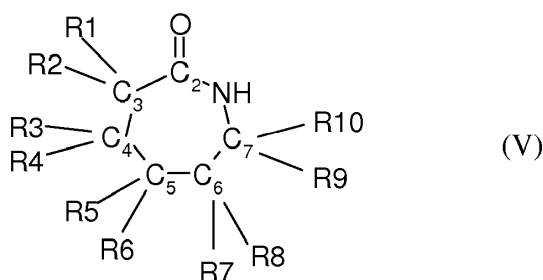


- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (IV):



2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho resto A se selecciona del grupo formado por fosfonatos, fosfinatos, fosfonamidatos, fosfacenos, y mezclas de los mismos.

3. Método según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicha caprolactama sustituida es de fórmula (V):

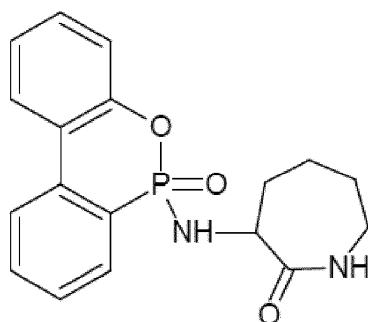


en el que:

- C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ designan átomos de carbono,

- R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀ son grupos, de modo que al menos uno de R₁ a R₁₀ comprende dicho resto A y los otros R₁ a R₁₀ se escogen del grupo formado por H, grupo hidroxilo (OH), nitrilo, halógenos, grupos alquilo que contienen menos de 5 átomos de carbono, arilos que contienen menos de 10 átomos de carbono, halocarbonos que contienen menos de 5 átomos de carbono, alcoxi que contienen menos de 5 átomos de carbono, e hidrocarburos que contienen menos de tres átomos de oxígeno y menos de 5 átomos de carbono.

4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicha caprolactama sustituida es de fórmula (VII):



(VII)

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que antes de llevar a cabo dicha reacción de copolimerización, dicha caprolactama sustituida se prepara a partir de una α -amino- ϵ -caprolactama.

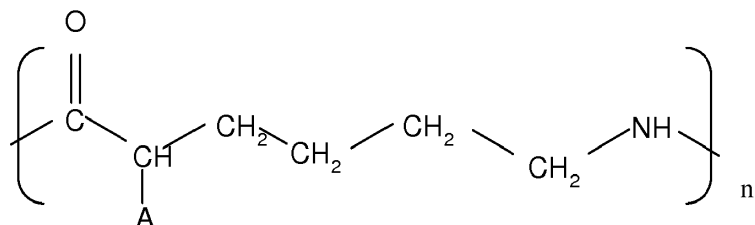
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo en atmósfera de argón.

7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la reacción de copolimerización se lleva a cabo a una temperatura entre 170°C y 300°C.

8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo con 80% a 95% en peso de caprolactama de fórmula (I) y 5% a 20% de dicha caprolactama sustituida, en comparación con la masa total de dicha caprolactama de fórmula (I) y dicha caprolactama sustituida.

9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicha reacción de copolimerización se lleva a cabo con agua como iniciador de dicha reacción de copolimerización.

10. Copolímero de poliamida 6 que contiene al menos 8% en peso de unidades repetitivas, denominadas unidades repetitivas sustituidas de poliamida 6, de fórmula:

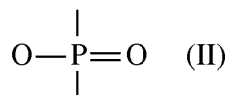


en la que n' designa el número de dichas unidades repetitivas sustituidas en dicho copolímero de poliamida 6,

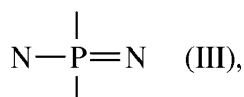
en comparación con el peso total de dicho copolímero de poliamida 6, determinado por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente

seleccionándose dicho resto A del grupo formado por:

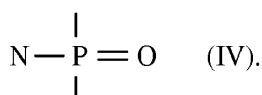
▪ restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (II):



▪ restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (III):



▪ restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (IV):

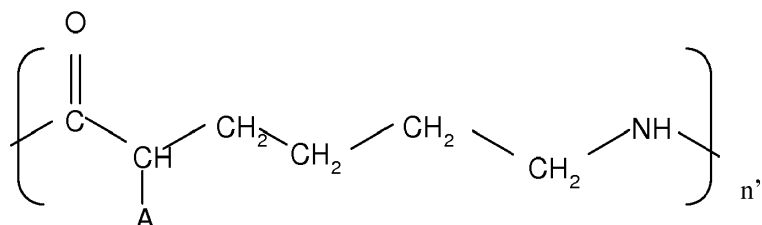


11. Copolímero de poliamida 6 según la reivindicación 10, caracterizado por que está formado por filamentos.

12. Copolímero de poliamida 6 según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que está formado por hilos de filamentos.

13. Método para la preparación de filamentos de un copolímero de poliamida 6, caracterizado por que:

- 5 - se selecciona un copolímero de poliamida 6 que contiene al menos 8% en peso de unidades repetitivas, denominadas unidades repetitivas sustituidas de poliamida 6, de fórmula:

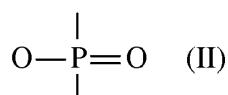


en la que n' designa el número de dichas unidades repetitivas sustituidas en dicho copolímero de poliamida 6,

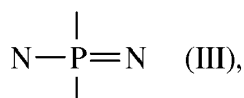
en comparación con el peso total de dicho copolímero de poliamida 6, determinado por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente

10 seleccionándose dicho resto A del grupo formado por:

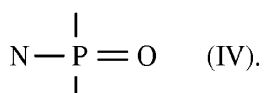
- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (II):



- restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (III):

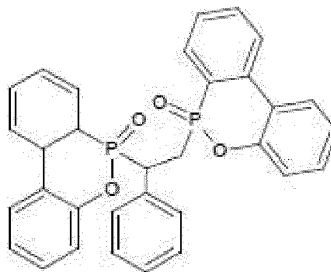


15 ▪ restos que comprenden al menos un grupo de fórmula (IV):

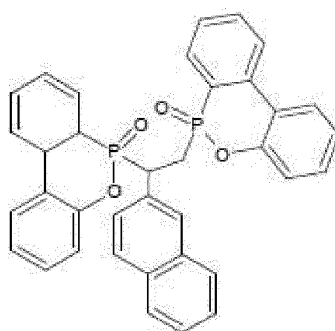


- se lleva a cabo una etapa de formación de filamentos escogida del grupo formado por hilado por fusión y extrusión de dicho copolímero de poliamida 6.

20 14. Composición que comprende un copolímero de poliamida 6 según la reivindicación 10 y al menos un aditivo escogido del grupo formado por 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina,6'6'-(1,2-fenil)bis-,6'6'-dióxido de fórmula:



y 6H-dibenz[c,e][1,2]oxafosforina,6'6'-(1,2-naftaleno)bis-,6'6'-dióxido de fórmula:



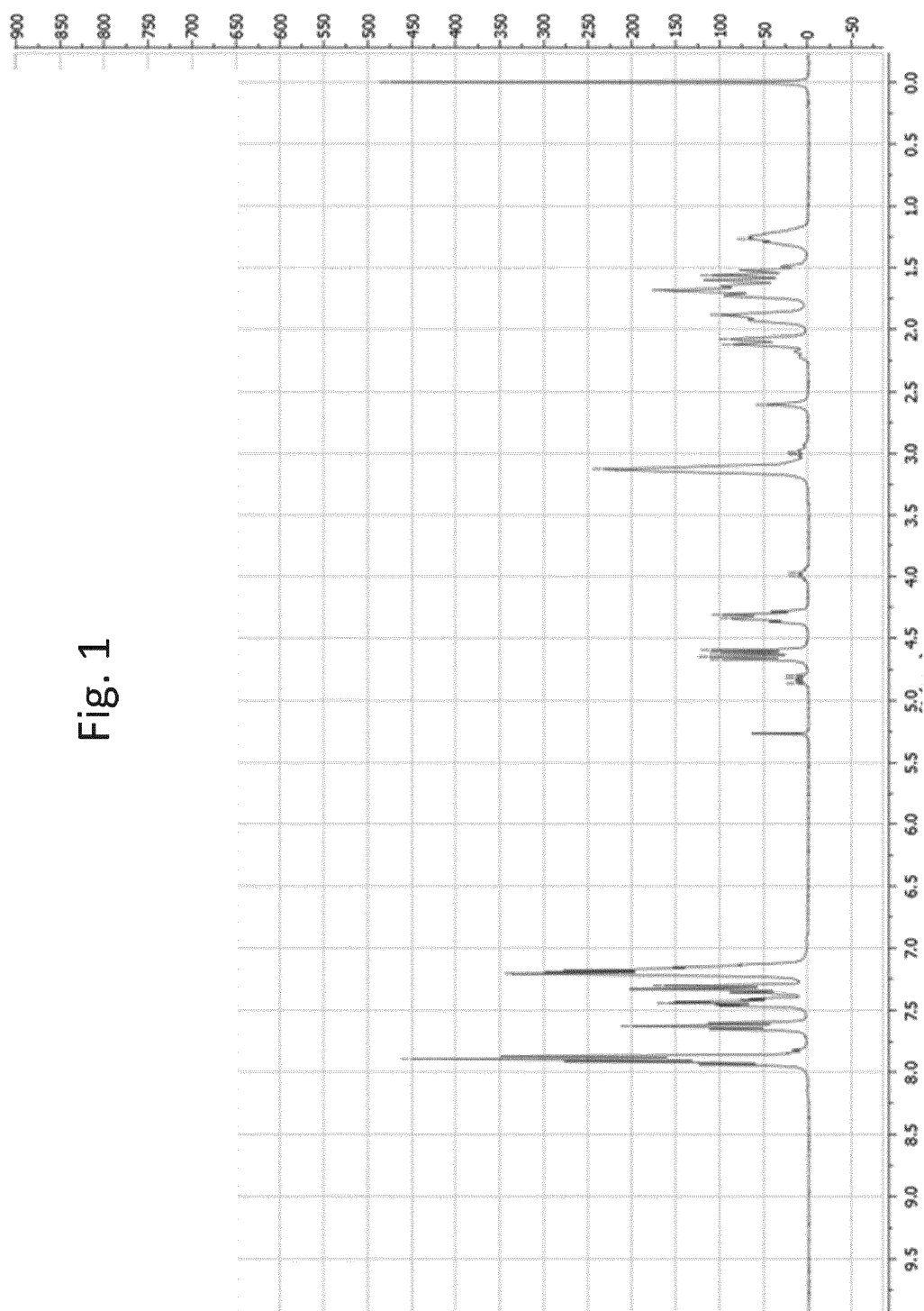


Fig. 1

Fig. 2

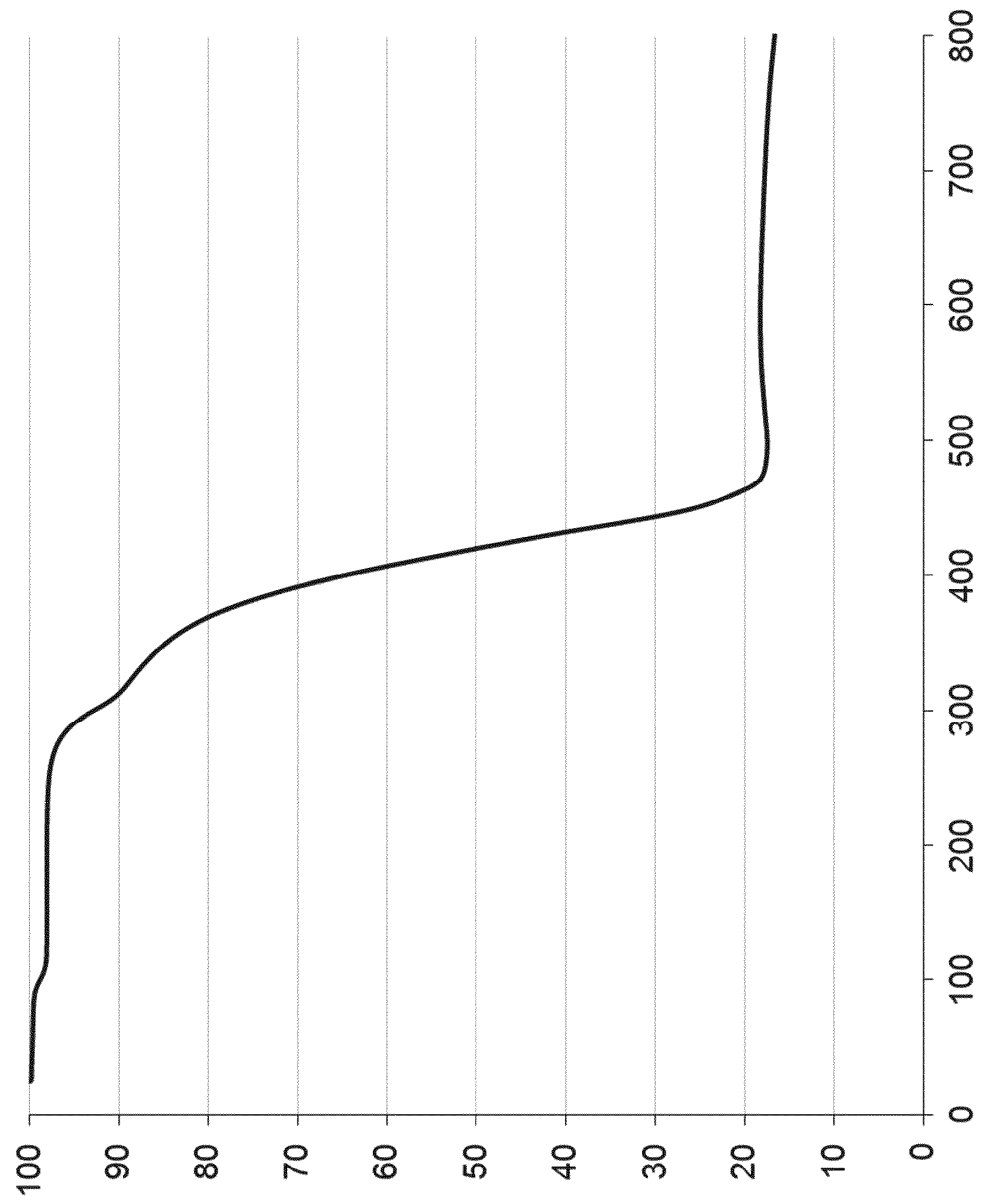


Fig. 3

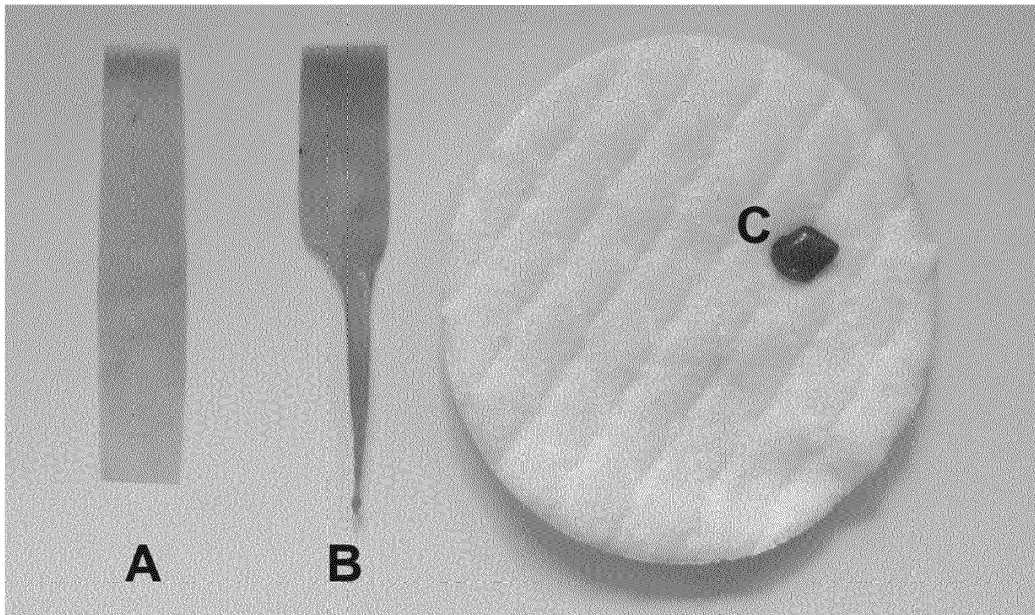


Fig. 4

