



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE POLÍMEROS TERMOENDURENTES APLICABLES PARA PIROFUGAR MATERIALES FIBROSOS", a favor de la razón social inglesa ALBRIGHT & WILSON LTD., domiciliada en OLDBURY, Birmingham (Gran Bretaña).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de polímeros termoendurentes, aplicables para pirofugar materiales fibrosos.

5. De acuerdo con la presente invención se provee un procedimiento para la producción de un material polimérico que comprende el hacer reaccionar un compuesto polifuncional que contiene grupos amino, hidroxifenólicos o acilo, con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio u óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina.
10. Además, de acuerdo con la presente invención se provee un material fibroso pirofugado con un compuesto polifuncional que contiene grupos amino, hidroxifenólicos o acilo y cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio u óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina.
15. Mientras que los compuestos polifuncionales pueden



ser compuestos distintos del material fibroso en sí, queda, no obstante, dentro del objeto de la presente invención el usar como material fibroso o como compuesto polifuncional, un derivado celulósico que contenga grupos amino primarios.

5. Cuando se usa un compuesto polifuncional distinto del material fibroso en sí, se prefieren los derivados de amoníaco, melamina, guanidina y urea, aunque otros compuestos polifuncionales, por ejemplo fenoles polihídricos, pueden utilizarse en caso deseado.
10. Por conveniencia, la siguiente descripción será limitada a una descripción del uso del cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, pero debe entenderse que este material puede ser reemplazado completamente o en parte por óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina, en los casos en que se desee.
15. El cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio reacciona con dichos derivados de amoníaco, o con mezclas de los mismos, o con mezclas de dichos derivados de amoníaco con formaldehído para formar polímeros de condensación que contienen fósforo y nitrógeno en proporciones que hacen incombustibles a los polímeros. Tales polímeros pueden ser producidos en la forma de sólidos depositados en las superficies y en los intersticios de materiales orgánicos fibrosos, y cuando están así depositados, reducen la combustibilidad de los materiales fibrosos y resisten su eliminación por lavado o tratamientos químicos similares.
- 20.
25. En general, de acuerdo con un aspecto de esta invención: Se producen polímeros de condensación de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con melamina, guanidina o urea, o mezclas de los mismos, haciendo reaccionar el cloruro de fosfonio y los monómeros poliamídicos en medio acuoso; se pro
- 30.



- ducen polímeros de condensación de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con las mismas amidas, junto con formaldehído, haciendo reaccionar los monómeros, o el cloruro de fosfonio y productos de reacción parcial de la poliamida con
5. formaldehído, en medio acuoso; la combustibilidad de los materiales orgánicos fibrosos es reducida impregnando los materiales con soluciones acuosas de los respectivos monómeros parcialmente reaccionados y endureciendo los materiales impregnados.
10. Los polímeros proporcionados por esta invención pueden ser producidos en forma de líquidos o sólidos y pueden ser moldeados de acuerdo con las técnicas convencionales de moldeo de resinas termoendurentes. Estos polímeros son materiales valiosos para utilizar en la producción de artículos
15. plásticos sintéticos moldeados, por ejemplo, botones, envases para productos alimenticios, aisladores eléctricos, y de revestimientos sintéticos, adhesivos y similares.
- Los términos "partes" y "tantos por ciento" que se usan en la presente memoria, se refieren a partes o tantos
20. por ciento en peso.
- Los polímeros de condensación de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con los derivados de  $\text{NH}_3$  se preparan, preferiblemente agitando una mezcla del cloruro de fosfonio con 1/6 a 1/2 partes aproximadamente de la amida y con
25. 1 a 3 partes de agua aproximadamente, a una temperatura de aproximadamente 50 hasta aproximadamente 100°C., hasta que tiene lugar la polimerización.
- Los polímeros de condensación de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con los derivados de  $\text{NH}_3$  junto con
30. formaldehído, se preparan, preferentemente, agitando una mez-



ola del cloruro de fosfonio con aproximadamente 1/6 a 2/3 partes de una mezcla parcialmente reaccionada de la amida y formaldehído, y con aproximadamente 1 a 3 partes de agua, a una temperatura de aproximadamente 50 a 100°C. hasta que tiene lugar la polimerización.

5.

Tales reacciones de polimerización pueden llevarse a cabo adecuadamente hasta las extensiones de producir polímeros sólidos, líquidos y similares a geles. Los polímeros líquidos pueden ser aislados adecuadamente del medio de reacción, disolviendo en este medio un disolvente selectivo del agua. Los alcoholes metílico y etílico son los disolventes selectivos preferidos. La polimerización de los polímeros parciales aislados puede ser completada adecuadamente mediante procedimientos convencionales para completar termicamente

10.

la polimerización de monómeros termoendurentes parcialmente polimerizados.

15.

La reacción de polimerización puede ser conducida adecuadamente en presencia de pequeñas cantidades de compuestos reaccionales acuosolubles alcalinos o ácidos. Los compuestos reaccionales ácidos preferidos son los ácidos acético y clorhídrico y los catalizadores ácidos convencionalmente utilizados en la producción de resinas amínicas. Los carbonatos y bicarbonatos metálicos alcalinos son los compuestos reaccionales básicos preferidos.

20.

La combustibilidad de materiales fibrosos orgánicos puede ser reducida adecuadamente de acuerdo con esta invención mediante: impregnación de los materiales fibrosos con una solución acuosa, o suspensión uniforme o dispersión, de monómeros parcialmente polimerizados, formada haciendo reaccionar los reactivos descritos anteriormente hasta que tiene

25.

30.



lugar la polimerización parcial, y endureciendo los materiales impregnados a las temperaturas elevadas convencionalmente utilizadas para endurecer materiales orgánicos fibrosos.

- El procedimiento de esta invención puede ser utilizado adecuadamente para reducir la combustibilidad de substancialmente todos los materiales orgánicos fibrosos, por ejemplo, fibras de algodón, mechas, hilos, filamentos, textiles, cuerdas, papel y cartón, y de otros materiales que pueden ser impregnados con un líquido, secados y endurecidos.
5. Cuando el material fibroso orgánico está formado de fibras de algodón, el ácido clorhídrico formado en la reacción de polimerización parcial es preferiblemente neutralizado con un compuesto reaccional básico acuosoluble. Los bicarbonatos metálicos alcalinos, carbonato de guanidina y urea son los compuestos reaccionales básicos preferidos. El compuesto reaccional básico puede ser añadido adecuadamente al medio reaccional antes, durante o después de la polimerización parcial de los monómeros. Cuando el material fibroso orgánico es un textil a base de algodón, resulta ventajoso mercerizar y lavar completamente el textil, y someterlo a impregnación, de acuerdo con el presente procedimiento cuando aún está húmedo. Cuando se ha de pirofugar un material textil a base de algodón no mercerizado, es ventajoso separar el exceso de líquido impregnante haciendo pasar el material textil entre rodillos escurridores ajustados para aplicar una presión relativamente elevada antes de secar y endurecer el material textil impregnado.
10. Una ventaja de esta invención es que los géneros de algodón pirofugados por este procedimiento muestran un marcado aumento en su resistencia al arrugado.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Las fibras de celulosa en forma de fibras libres, tejidos, o materiales textiles intermedios tales como mechas, hilos, filamentos y similares, pueden ser convertidos en derivados de celulosa fibrosos que contienen grupos amino pri-

5. Por ejemplo, la memoria de patente norteamericana n<sup>o</sup> 2.459.222 describe un proceso de esta clase, mediante el cual, la celulosa es humedecida con una solución acuosa de hidróxido sódico conteniendo ácido 2-aminoetisulfúrico. La celulosa tratada es calentada a una temperatura de aproximadamente 70 a 110°C. durante un período mínimo de 40 minutos a 9 horas, después de lo cual, la celulosa es lavada para eliminar el hidróxido sódico. Mediante este procedimiento puede introducirse nitrógeno, fácilmente, hasta aproximadamente 0.6 %.
- 10.
15. Ahora se ha encontrado que los derivados de celulosa fibrosos que contienen grupos amino primarios, reaccionan con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio para producir derivados de celulosa fibrosos que contienen fósforo y nitrógeno. La combustibilidad de estos derivados de celulosa conteniendo fósforo y nitrógeno es marcadamente menor que aquella de las fibras de celulosa o celulosa aminizada, y los grupos responsables de esta reducida combustibilidad parecen estar unidos a las fibras de celulosa por uniones químicas relativamente fuertes. Se ha encontrado igualmente que la reacción del cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con los grupos amino primarios de la celulosa aminizada tiene lugar concurrentemente con reacciones del tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con compuestos poliamídicos del grupo consistente en melamina, guanidina y urea, así como con reacciones del cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con tales com
- 20.
- 25.
- 30.



puestos poliamídicos y con formaldehído, cuando el compuesto poliamídico o cuando éste y el formaldehído están en contacto con la celulosa aminizada durante su reacción con el cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio.

5. En general, las fibras de celulosa aminizada conteniendo grupos amino primarios pueden ser convertidas en derivados fibrosos de celulosa que contienen átomos de fósforo y nitrógeno, haciéndolos reaccionar con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio. Son convertidas en derivados de celulosa que contienen átomos de fósforo y nitrógeno e impregnados con un polímero de condensación, químicamente enlazado, de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y un compuesto poliamídico del grupo consistente en melamina, guanidina y urea, haciéndolas reaccionar con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y el compuesto poliamídico; y son convertidas en derivados fibrosos de celulosa conteniendo átomos de fósforo y nitrógeno, e impregnadas con un polímero de condensación químicamente enlazado de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y un tal compuesto poliamídico y formaldehído, haciéndolas reaccionar con un cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, el compuesto poliamídico y formaldehído.
- 10.
- 15.
- 20.

Por tanto, es posible convertir fibras de celulosa en forma de fibras libres, materiales textiles o materiales textiles intermedios, en fibras que tienen propiedades especiales y un aspecto y tacto comparables a aquéllos de las fibras de celulosa aminizadas, pero que tienen menor combustibilidad que tanto las fibras de celulosa no modificadas como las fibras de celulosa aminizadas.

- 25.
30. Los derivados de celulosa proporcionados por esta in-



vención son relativamente duraderos, y el lavado y tratamientos similares llevan a cabo cambios comparativamente pequeños en su resistencia a la combustión. Los derivados son particularmente adecuados para usar en la producción de tejidos para usos militares y otros, donde se desea obtener una baja combustibilidad.

5.

Las fibras de celulosa aminizadas preferidas para la conversión mediante el presente proceso consisten en fibras celulósicas de algodón aminoetilado, hiladas, por ejemplo, hilos de algodón, filamentos y tejidos que fueron aminoetilados antes o después del hilado, conteniendo aproximadamente de 0.3 a 1.5 % de nitrógeno.

10.

La reacción de las fibras de celulosa aminizada con el cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio solo, es conducida, preferiblemente, por: impregnación de las fibras de celulosa con una solución acuosa que contiene aproximadamente de 5 a 35 % de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio; eliminando mecánicamente el líquido en exceso y endureciendo los tejidos impregnados a aproximadamente 80 a 160°C. durante, aproximadamente 4 a 30 minutos, utilizando los tiempos más largos con las temperaturas más bajas. Los reactivos no combinados son preferiblemente eliminados de las fibras endurecidas mediante lavado con agua. La concentración del cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio en el líquido impregnante acuoso y los tiempos de endurecimiento y temperaturas pueden ser variadas ampliamente.

15.

20.

25.

La reacción de las fibras de celulosa aminizadas concurrentemente con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y con un compuesto poliamídico, se lleva a cabo, preferentemente, por: disolviendo el compuesto poliamídico y apro-

30.



ximadamente 1 a 2 partes de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio por parte de grupo amido no substituido que presente el compuesto poliamidico, en aproximadamente 3 a 10 partes de agua por parte de peso total de compuesto poliamidico y cloruro de fosfonio, por agitacion de una mezcla del compuesto poliamidico, el cloruro de fosfonio y agua aproximadamente a 25 a 80°C.; impregnando las fibras de celulosa con la solucion acuosa resultante y endureciendo los tejidos impregnados a aproximadamente 80 a 160°C., durante aproximadamente 4 a 30 minutos.

5.

10.

La reaccion de las fibras de celulosa aminizadas concurrentemente con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, compuesto poliamidico y formaldehido, se lleva a cabo, preferiblemente, por : mezclando cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con aproximadamente una parte igual de un producto de reaccion parcial, acuosoluble, del compuesto poliamidico y formaldehido, disolviendo la mezcla resultante en un peso de agua aproximadamente igual al peso de la mezcla y templando la solucion hasta que tiene una viscosidad ligeramente mayor que la del agua, impregnando la fibra de celulosa con la solucion asi producida, y endureciendo las fibras impregnadas a aproximadamente 80 a 160°C., durante aproximadamente 4 a 30 minutos.

15.

20.

Puede utilizarse un compuesto de reaccion basica, acuosoluble, para neutralizar cualquier acido clorhidrico formado durante la reaccion del cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con un grupo amino o amido. Tal neutralizacion reduce la tendencia del acido, de reducir la resistencia a la traccion de los derivados de celulosa fibrosos. La neutralizacion se lleva a cabo preferiblemente mediante la utiliza-

25.

30.



ción de un carbonato acuoso soluble tal como carbonato sódico o de guanidina, o adicionando urea a la mezcla reaccional. La presencia de un ligero exceso de una base acuoso soluble es ventajosa por el hecho de que cataliza algunas de las reacciones descritas. La presencia de la urea es ventajosa por el hecho de que ésta parece reaccionar y resultar combinada químicamente con los derivados de celulosa fibrosos, aumentando su contenido en nitrógeno y aumentando, por lo tanto, generalmente, su resistencia a la combustión.

5.

10.

Los siguientes ejemplos son proporcionados con el objeto de ilustrar la invención y debe entenderse que pueden llevarse a cabo varias variaciones en los procesos específicos descritos en los mismos, sin salirse del objeto de la invención.

#### E J E M P L O 1

15.

Una composición de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y aproximadamente  $1/3$  parte de melamina se mezcla con aproximadamente  $1-1/3$  partes de agua. La mezcla se agita durante unos 20 minutos a una temperatura de  $80^{\circ}$  a  $90^{\circ}$  C., resultando una solución clara. El ácido clorhídrico formado durante la reacción se neutraliza adicionando carbonato cálcico hasta que la actividad de producción de anhídrido carbónico decrete.

20.

La solución clara, neutralizada, polimeriza casi inmediatamente. Después de endurecer a aproximadamente  $110^{\circ}$  C. durante alrededor de una hora, la resina termoendurente resultante es incombustible y contiene 12.5 % de fósforo, 2.21 % de cloro y 24.1 % de nitrógeno.

25.



E J E M P L O 2

Se agita una mezcla de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y 0.3 parte de melamina con aproximadamente 3.5 partes de agua a 65° C. hasta que se forma una solución clara. Se adiciona paulatinamente, agitando, carbonato sódico en la solución tibia hasta que la actividad de producción de anhídrido carbónico decrece. La solución resultante se mantiene clara al ser enfriada hasta la temperatura ambiente. Calentando una capa relativamente delgada de solución durante aproximadamente 10 minutos a unos 130° C. se obtiene una resina termoendurente, incombustible y clara.

Después de permanecer unas 24 horas a la temperatura ambiente, una porción de la solución clara contenida en un recipiente, en el cual aquélla presentaba una superficie relativamente pequeña en comparación con su volumen, se convierte en un jarabe claro que ya no es soluble en agua.

E J E M P L O 3

Se mezcla una composición de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y 0.4 parte de melamina con aproximadamente 1.5 partes de agua que contiene una pequeña cantidad de ácido acético y fosfato diamónico. La mezcla se agita durante unos 20 minutos a aproximadamente 80° a 90° C. resultando una clara solución que contiene una pequeña cantidad de sólido en suspensión. El sólido se separa por centrifugación.

Calentando una capa delgada de esta clara solución durante 10 minutos a 110° C. produce una resina substancialmente clara, insoluble en solución acuosa de formaldehído al 15 %, en solución acuosa de hidróxido sódico al 20 % y en áci



do acético glacial. La resina es incombustible.

5. Después de permanecer unas 24 horas a la temperatura ambiente, la solución clara se geliza. El gel es endurecido a 110<sup>o</sup> C. durante 2 horas y produce una resina termoendurente e incombustible que contiene 12.5 % de fósforo y 21 % de nitrógeno.

#### EJEMPLO 4

10. Una mezcla de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y una parte de guanidina se agita con aproximadamente 2 partes de agua a aproximadamente 25<sup>o</sup> C. hasta que se obtiene una solución clara.

Después de unas 72 horas de permanecer a la temperatura ambiente, la solución clara se convierte en un jarabe viscoso y claro que ya no es soluble en agua.

#### EJEMPLO 5

15. Se agita una mezcla de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y aproximadamente una parte de urea, con unas dos partes de agua a aproximadamente 100<sup>o</sup> C. durante unos 15 minutos, y luego se endurece a 120<sup>o</sup> C. durante 25 minutos. El producto resultante es un material acuosoluble, duro y claro.

#### EJEMPLO 6

20. Se incorpora cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio a aproximadamente una parte de una mezcla de melamina y unos 3 mol de formaldehído, los cuales se han hecho reaccionar suficientemente, por calentamiento, para formar una mezcla acuosoluble, y la composición resultante se mezcla



- con aproximadamente 2 partes de agua. La mezcla acuosa resultante es agitada a aproximadamente 60° C. durante unos 15 minutos, al cabo de cuyo tiempo se convierte en una masa pastosa. Al ser calentada durante unos 30 minutos a aproximadamente 80° C. a 90° C. y dejada reposar durante unas 24 horas a la temperatura ambiente, la mezcla pastosa descrita se convierte en un polímero insoluble en agua.
- 5.

E J E M P L O 7

- Se merceriza una tela de algodón estampada en una lejía de aproximadamente 20 %, se lava, se hace pasar entre cilindros estrujadores y entonces se moja con una solución preparada mezclando cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con aproximadamente 0.8 parte de una composición de melamina y formaldehído, los cuales se han hecho reaccionar parcialmente hasta que la mezcla es soluble en agua, y con aproximadamente 2 partes de agua. La tela impregnada se seca a 55° a 65° C. y es endurecida durante 4 minutos a 150° C.
- 10.
- 15.

Después que la tela ha sido lavada con agua de grifo, caliente, durante 10 minutos y secada, resiste la prueba de llama a 180° y no presenta envaramiento.

E J E M P L O 8

- Se pirofuga una tela de algodón similar mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 7, excepto en que se incluye aproximadamente 0.4 parte de urea por parte de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio en la solución con la cual se impregna el algodón.
- 20.
- 25.
- El género resulttante tiene una resistencia a la llama similar y es sólo ligeramente sensible.



E J E M P L O 9

Se moja una tela de algodón estampada, con una solución neutra preparada calentando una mezcla de 6 partes de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con 2 partes de melamina y suficiente carbonato sódico para alcanzar un pH 7.

5. La tela mojada se seca primeramente a 70° C, y entonces se endurece durante 4 minutos a 150° C.

Después de lavado, el tejido resiste la prueba a la llama de 170°.

E J E M P L O 10

Una tela estampada, de algodón con 80 hilos, es mercerizada en hidróxido sódico de aproximadamente 20 %, bien lavada, y entonces se hace pasar entre cilindros estrujadores para eliminar el exceso de agua. Se moja con una solución consistente en una parte de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, unas 0.8 parte de una mezcla de melamina y formaldehído (previamente hecha reaccionar hasta producir una mezcla acuosa soluble), unas 0.4 partes de urea y unas 2 partes en peso, de agua. La tela mojada, es secada a 55° a 65° C. y endurecida 4 minutos a 150° C.

15.

Después de dos tratamientos con una solución de Igepon T a 60° C. y un tratamiento ácido con silico fluoruro sódico al 0.02 %, el tejido resulta pirofugado.

20.

El tejido tratado, antes y después del tratamiento con Igepon T, presenta resistencia al arrugado.

25.

El tejido tratado se somete a la prueba de la llama vertical antes y después del tratamiento con Igepon T. Antes de lavar, la longitud de desgarramiento después de la combustión es de 3.5/8", después de lavar, la longitud de des-



- garramiento despues de la combustión es de 3.13/16". No hay brillo residual en ningún caso. Considerando el peso del tejido, los anteriores valores quedan bien comprendidos dentro de los valores máximos recomendados por el Cuerpo de Intendencia del Ejército de los Estados Unidos, para telas de algodón pirofugadas.
- 5.

E J E M P L O 11

- Una solución acuosa al 33 % de cloruro de tetrakis--(hidroximetil)-fosfonio es aplicada mediante frotación sobre una tela de algodón altamente aminizada (preparada de acuerdo con el procedimiento de la patente norteamericana n.º 2.459.222 y con un contenido de 1.6% de nitrógeno). La tela impregnada es endurecida a 117º a 120º C., durante 15 minutos, lavada durante 1.1/2 horas con agua de grifo, caliente y secada.
- 10.
15. Aunque el tejido tratado está envarado y acartonado, no está apreciablemente más envarado o más acartonado que antes de la reacción con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio. El tejido tratado resiste la prueba de la llama al ángulo de 130º a 135º sin brillo residual. El tejido tratado conserva su resistencia a la llama y a la incandescencia despues de una hora en una solución hirviente de 5 g. de escamas de jabón normal A.S.T.M. (D496-39) y 1 g. de carbonato sódico en 500 mm., de agua. Conserva, igualmente, su resistencia a la llama y a la incandescencia despues de ser hervido durante 2 horas y 45 minutos en una solución acuosa de hidróxido sódico al 1 %.
- 20.
- 25.



E J E M P L O 12

Un trozo de tejido aminizado (preparado de acuerdo con el procedimiento de la patente norteamericana nº 2459222, con un contenido de nitrógeno de 0.67 %) es impregnado con una solución preparada mezclando una composición de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio y melamina en una relación de pesos de aproximadamente 2:1, con un peso aproximadamente igual de agua que contiene una pequeña cantidad de ácido acético, y agitando la mezcla durante unos 20 minutos a aproximadamente 80° a 90° C. El tejido impregnado es secado a 80° C. y endurecido durante 5 minutos a 150° C.

El tejido tratado resiste la prueba a la llama en ángulo de 180° después de ser lavado durante media hora con agua caliente de grifo. Después de hervido durante media hora en una solución acuosa de hidróxido sódico al 1 %, resiste la prueba de la llama a 180° con una ligera combustión.

E J E M P L O 13

Un trozo de tejido aminizado (preparado de acuerdo con el procedimiento de la patente norteamericana nº 2459222, con un contenido de 0.67 % de nitrógeno) es impregnado con una solución preparada mezclando 2 partes de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio con una parte de metilolmelamina y tres partes de agua a la temperatura ambiente. El tejido impregnado es secado a 65° C. y endurecido 4 minutos a 155° C.

El tejido resultante es completamente pirófuco. El tejido no arde aún después de hervir durante 30 minutos en una solución de jabón al 1 % conteniendo 0.2 % de carbonato sódico.



La invención, en su esencialidad, podrá ser desarrollada en otras variantes que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplos y a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ésto comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

- . -

#### N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se avoge a los derechos de prioridad de las solicitudes de patente norteamericanas Serial nº 283.743 y Serial nº 283,744, del 22 de Abril de 1952, y se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

15. 1ª.- Procedimiento para la fabricación de polímeros termoendurentes, aplicables para pirofugar materiales fibrosos, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar un compuesto polifuncional que contiene grupos amino, hidroxifenólicos o acilo, con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio o con óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la reacción se efectúa en medio acuoso.

3ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que el compuesto polifuncional es melamina, guanidina o urea.

25. 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones



1ª o 2ª, en el que el compuesto polifuncional es un derivado fibroso de celulosa que contiene grupos amino primarios.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el derivado fibroso de celulosa, comprende fibras de algodón aminoetiladas, hiladas.

6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4ª o 5ª, en el que, en la composición reaccional se encuentran presentes formaldehído y melamina, guanidina o urea.

10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que el formaldehído es condensado con la melamina, guanidina o urea hasta obtener el condensado acuoso soluble, y dicho condensado es puesto en contacto, entonces, con el derivado fibroso de celulosa y dicho cloruro de fosfonio u óxido de fosfina.

15. 8ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se agita una mezcla de 1 parte en peso de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, 1/6 a 1/2 parte de melamina, guanidina o urea y 1 a 3 partes de agua a una temperatura de 50º a 100º C. hasta que tiene lugar la polimerización.

20. 9ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el formaldehído es condensado con el compuesto polifuncional, antes de su reacción con el cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio o con el óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina.

25. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, en el que se agita una mezcla de 1 parte de cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, 1/6 a 2/3 parte de una mezcla condensada parcialmente de formaldehído y melamina, guanidina o urea y 1 a 3 partes de agua, a una temperatura de 50º a

30.



100° C., hasta que se produce la polimerización.

11º- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª y 8ª a 10ª, en el que la reacción termina cuando se ha producido un material polimérico líquido.

5. 12º- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª y 8ª a 11ª, en el que la reacción se termina antes de que el material polimérico adquiera un estado de termoendurecimiento, después de lo cual se impregna un material fibroso con una solución, suspensión o dispersión acuosa del material polimérico, el cual es, luego, endurecido, hasta el estado de termoendurecimiento.

10. 13º- Procedimiento según la reivindicación 12ª, en el que el material fibroso es un tejido de algodón mercerizado y lavado.

15. 14º- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el compuesto polifuncional se hace reaccionar con cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio, neutralizándose el ácido clorhídrico producido, por medio de un compuesto de reacción básica y acuoso soluble, después que la polimerización ha progresado a lo menos en parte.

20. 15º- Procedimiento según la reivindicación 14ª, en el que el compuesto de reacción básica y acuoso soluble es un carbonato o bicarbonato metálico alcalino.

25. 16º- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 15ª, en el que el material fibroso pirofugado comprende un producto de reacción polimérico, de un compuesto polifuncional conteniendo grupos amino, hidroxifenólicos o acilo y cloruro de tetrakis-(hidroximetil)-fosfonio u óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina.

30. 17º- Procedimiento según la reivindicación 16ª, en



el que el material fibroso pirofugado comprende un producto reaccional polimérico, es también un producto reaccional polimérico del formaldehído.

5. 18<sup>a</sup>- Procedimiento según una de las reivindicaciones 16<sup>a</sup> y 17<sup>a</sup>, en el que el material fibroso pirofugado comprende un compuesto polifuncional consistente en melamina, guanidina o urea.

10. 19<sup>a</sup>- Procedimiento según la reivindicación 16<sup>a</sup>, en el que el material fibroso constituye el compuesto polifuncional.

20<sup>a</sup>- Procedimiento para la fabricación de polímeros termoendurentes, aplicables para pirofugar materiales fibrosos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veinte hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 22 de Abril de 1953.

ALBRIGHT & WILSON LTD.

p. a.

ISERN MIRALLER  
P. P.