



221160

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE POLIMEROS DE NITRI-
LO-METILOL-FOSFORO SOLIDOS, DISPERSABLES EN AGUA", a favor de
ALBRIGHT & WILSON LIMITED, de nacionalidad inglesa, residente
en OLDBURY, Birmingham (Gran Bretaña).

= . =



221160

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a polímeros de nitrilo-metilol-fósforo. La invención proporciona, más particularmente, un procedimiento para preparar tales polímeros en una forma reactiva, dispersable en agua y sólida, en la cual son estables con respecto a la polimerización durante el almacenamiento.

- 5.
- Tal como se emplea en esta descripción y reivindicaciones, el término "polímero de nitrilo-metilol-fósforo" se refiere a un polímero de enlace cruzado, en el cual las unidades estructurales que se repiten están formadas por átomos de fósforo en radicales de óxido de trimetilen-fosfina $(-\text{CH}_2)_3\text{PO}$, o de sal de tetrametilen-fosfonio $(-\text{CH}_2)_4\text{PA}$, (en los cuales A es un anión, tal como cloruro), unidos a átomos de nitrógeno trivalente por enlaces $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$. Tales polímeros son los productos de reacción de compuestos de nitrógeno orgánicos que presentan un peso molecular de no más que aproximadamente 400 y contienen a lo menos un átomo de nitrógeno trivalente y a lo menos dos componentes elegidos de átomos de hidrógeno y grupos metilol ligados a (el mismo o diferente) nitrógeno trivalente, con a lo menos un compuesto elegido de sales de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio, especialmente el cloruro, óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina y los productos reaccionales de un compuesto de fósforo de esta naturaleza con un compuesto de nitrógeno de esta naturaleza, para producir un producto que contiene a lo menos un grupo
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



221160

-CH₂OH ligado a fósforo.

- Como se emplea en esta descripción y reivindicaciones, las iniciales "THP" se refieren al radical tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio, y "THPC" al cloruro correspondiente; las iniciales "THPO" se refieren al óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina; el término "compuesto de fósforo" se refiere a un compuesto elegido de THPC, THPO y a los productos de reacción de THPC o THPO con un compuesto de nitrógeno; y el término "compuesto de nitrógeno" se refiere a un compuesto orgánico de nitrógeno que presenta un peso molecular no superior a aproximadamente 400 y que contiene a lo menos un átomo de nitrógeno trivalente y a lo menos dos componentes elegidos de átomos de hidrógeno y grupos metilol, ligados al nitrógeno trivalente.
5. En la descripción de la solicitud copendiente estadounidense de Reeves y Guthrie, Serial N° 378.435, presentada el 3 de septiembre de 1953, se hace referencia a varios polímeros de nitrilo-metilol-fósforo y se describe métodos para prepararlos en forma de líquidos o resinas sólidas termoendurentes ulteriormente polimerizables. Según dicha memoria de patente los compuestos de fósforo generalmente son hechos reaccionar con los compuestos de nitrógeno en un medio acuoso y la reacción es continuada hasta que se produce una solución acuosa viscosa de un polímero sólido o líquido, o una resina sólida termoendurente. Las soluciones de los polímeros ulteriormente polimerizables, incluso si son líquidos viscosos consistentes esencialmente en los polímeros, presentan tendencia a continuar la polimerización y a menudo van convirtiéndose en resinas termoendurentes dentro de pocas horas de almacenamiento bajo condiciones ordinarias.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

221160



5. El principal objeto de la presente invención, es el proporcionar un procedimiento para la producción de polímeros de nitrilo-metilol-fósforo en una forma, en la cual (1) son dispersables en el agua, (2) son aptos para sufrir una polimerización ulterior, o para reaccionar con compuestos de nitrógeno o de fósforo sin adición de catalizadores, y (3) son estables con respecto a una polimerización ulterior durante el almacenamiento bajo condiciones ordinarias. Otro objeto es el proporcionar polvos plásticos consistentes esencialmente
10. en polímeros de nitrilo-metilol-fósforo aptos para reaccionar e hidrosolubles, los cuales son estables con respecto a la polimerización durante su almacenamiento y cuyos polvos plásticos son aptos para el uso, tanto en la formación de composiciones acuosas pirofugantes, como para esencialmente cualquiera
15. de los usos conocidos hasta el presente para resinas termoendurentes, incluso aquellos, para los cuales es deseable utilizar un plástico en polvo en las técnicas de moldeo por compresión, transferencia o inyección a chorro.

20. Se ha descubierto que el anterior y otros objetos de la presente invención pueden ser conseguidos haciendo que la reacción entre los compuestos de fósforo y los compuestos de nitrógeno tenga lugar en un medio acuoso, de una manera particular y a un grado particular de acabado, terminando la reacción y aislando los polímeros así formados, y deshidratando los polímeros aislados sin que acusen una polimerización
25. ulterior apreciable.

30. Generalmente, el control del modo y alcance de la reacción es llevado a cabo (1) conduciendo la reacción con los reactivos disueltos en una cantidad de un medio acuoso determinada, de manera que el agua constituye alrededor del



221160

40 a 50% de la solución; (2) manteniendo el pH del medio reaccional a menos de aproximadamente 5, esencialmente durante toda la reacción; y (3) terminando la reacción antes de que se hayan formado cantidades indeseables de polímeros no disueltos.

5. La reacción es terminada completamente por el aislamiento de los polímeros, pero el aislamiento puede ser precedido convenientemente por una disminución de la temperatura de reacción y/o la dilución del medio reaccional, lo cual retarda o termina substancialmente la reacción antes de que los polímeros sean aislados.

Generalmente se efectúa el aislamiento de los polímeros disminuyendo la capacidad de disolución del medio reaccional para los polímeros de nitrilo-metilol-fósforo, y separando los polímeros no disueltos del medio reaccional. Un método conveniente para el aislamiento de los polímeros, consiste en pulverizar el medio reaccional que contiene los polímeros, en una cámara evacuada, de modo que los componentes volátiles del medio son separados de los polímeros por destilación rápida.

15. Los polímeros producidos en solución por el procedimiento de la presente invención, son moléculas relativamente grandes, presentando una marcada pero limitada solubilidad en el medio reaccional acuoso. La capacidad de disolución del medio para los polímeros puede ser disminuída convenientemente por una variedad de métodos. Por ejemplo, la capacidad de disolución puede ser disminuída por dilución del medio acuoso con una cantidad relativamente grande de un disolvente orgánico miscible con el agua, como por ejemplo un alcohol alifático inferior, en el cual los polímeros son menos solubles de lo que lo son en el agua; diluyendo el medio acuoso con una solución líquida orgánica de una sal, tal como etanol al 95%, saturado
- 20.
- 25.
- 30.



221160

5. con cloruro sódico; haciendo subir el pH del medio acuoso por encima de aproximadamente 5.5 por adición de un compuesto básico hidrosoluble que es inerte frente a los polímeros, como una amina terciaria o una sal soluble de un ácido débil y una base fuerte, como acetato sódico; haciendo disminuir materialmente la temperatura del medio reaccional, a una temperatura por encima de su punto de congelación; o medidas similares, o una combinación de las mismas.

10. En general, la deshidratación de los polímeros aislados, sin producir ulterior polimerización apreciable, se lleva a cabo liberando los polímeros de, esencialmente todos los reactivos no combinados arrastrados y secando los polímeros así tratados sin aplicación de cantidades substanciales de calor. Los polímeros pueden ser liberados convenientemente de reactivos no combinados por medios mecánicos, como centrifugación, o por lavado con agua fría o un líquido inerte y miscible con agua. Los procedimientos preferidos para el secado de los polímeros comprenden la evaporación del agua al vacío, lavado de los polímeros con un líquido orgánico volátil y miscible con agua, como etanol, que es inerte frente a los polímeros, y evaporación del líquido volátil remanente en contacto con los polímeros.

15.

20.

25. Ejemplos ilustrativos de compuestos de nitrógeno convenientes comprenden (1) aminocompuestos orgánicos, como urea y derivados de la urea, como metilolureas, metilolureas alcoholadas, oxalilurea e hidantoína; melamina y derivados de la melamina, como metilolmelaminas, metilolmelaminas alcoholadas, melaminas alcoholsubstituídas, en las cuales el grupo, o los grupos, alcoholo están saturados o no saturados, y guanidina,

30. (2) aminas alifáticas como etilamina, etilendiamina, alilami-



21160

na y cetilamina, (3) amidas como formamida, butiramida, octadecilamida, diciandiamida y acrilamida, y (4) aminoácidos como glicina, lisina y arginina.

5. Los polímeros proporcionados por esta invención pueden ser formados, convenientemente haciendo reaccionar los compuestos de fósforo con (1) uno o más de los compuestos de nitrógeno, (2) uno o más de los compuestos de nitrógeno y formaldehído. En el caso citado en último lugar, los compuestos de fósforo pueden ser hechos reaccionar incompletamente con
10. los compuestos de nitrógeno antes de la reacción con formaldehído, o se puede hacer reaccionar incompletamente los compuestos de nitrógeno con formaldehído antes de la reacción con los compuestos de fósforo, o se puede hacer reaccionar los compuestos de fósforo, los compuestos de nitrógeno y formaldehído de una manera concurrente.
- 15.

La melamina, urea y metilolmelaminas y metilolureas hidrosolubles, son los componentes preferidos de los compuestos de nitrógeno, y el THPC y mezclas de THPC y THPO son compuestos preferidos de los compuestos de fósforo.

20. Los polímeros de condensación de THPC y THPO con los compuestos de nitrógeno, son preparados preferiblemente agitando una mezcla de los compuestos de fósforo y de nitrógeno en agua, calentando simultáneamente hasta que se presenta la polimerización. Las cantidades relativas convenientes, de
25. compuestos de fósforo y nitrógeno, a utilizar, pueden ser determinadas, teniendo en cuenta el peso molecular medio y las características funcionales del producto requerido dando por sentado que (1) las sales de THP tales como THPC son tetrafuncionales, y la de THPO es trifuncional, (2) un grupo metilol del compuesto de fósforo, se condensa con un grupo de hi-
- 30.



221160

drógeno, o de metilol ligado a un átomo de nitrógeno trivalente del compuesto de nitrógeno, y (3) THPC es convertido en THPO en presencia de carbonatos neutros, como carbonato cálcico, carbonatos de metal alcalino, como carbonato sódico, hidróxidos de metal alcalino, aminas terciarias, como trietanolamina, y bases en general.

5.

Por ejemplo, la gama de la proporción molar para polimerizar el THPC con melamina, es un mol de THPC por 0.2 a 2 moles del aminocompuesto, con la gama preferida de 0.3 a 1.3 moles del aminocompuesto por mol de THPC. Si se polimeriza THPO con melamina, la gama de la proporción molar es un mol de THPO por 0.15 a 2 moles del aminocompuesto, con la gama preferida de 0.3 a 1.0 mol del aminocompuesto por mol de THPO. El THPO puede ser producido in situ, como se describe más arriba. Para la polimerización de THPO con urea, la gama de la proporción molar es un mol de THPO por 0.25 a 3.0 moles de urea, con la gama preferida de 0.6 a 2.0 moles de urea por mol de THPO. Para la polimerización de THPO con acrilamida, la gama de proporción molar es un mol de THPO por 0.5 a 4.0 moles de acrilamida, con la gama preferida de proporción molar de 1.0 a 2.5 moles de acrilamida por mol de THPO.

10.

15.

20.

Los polímeros sólidos de nitrilo-metilol-fósforo, dispersables en el agua y reactivos, proporcionados por la presenta invención, son particularmente aptos para ser utilizados como agentes pirofugantes para fibras textiles como algodón, viscosa, ramio, yute, vicara, lino y lana. En este uso, los polímeros pueden ser expedidos, y almacenados ventajosamente bajo condiciones ordinarias para el almacenamiento y en el tiempo y lugar más ventajoso para ser dispersados en un medio acuoso para su aplicación a los textiles. Agentes modificadores de textiles que pueden ser incorporados convenientemente

25.

30.

221160

- 4



mente en medios acuosos que contienen los polímeros de la presente invención incluyen agentes humectantes, emolientes, agentes que confieren resistencia contra el moho, hidrorrepelentes, materiales resistentes a la abrasión, y similares. Los agentes modificadores de textiles pueden ser utilizados, convenientemente, en las proporciones en que son empleados usualmente para el cumplimiento de la finalidad a que están destinados.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Los polímeros de nitrilo-metilol-fósforo, proporcionados por la presente invención, son particularmente aptos para el uso como polímeros a ser modificados químicamente para mejorar su solubilidad en disolventes de revestimiento de superficies, como trementina, ésteres grasos inferiores, y similares. Estos polímeros pueden ser modificados de esta manera por simple calentamiento de los mismos en presencia de un alcohol de unos aproximadamente 4 a 7 átomos de carbono, vg. un alcohol como etanol, butanoles, hexanoles y heptanoles. Tal tratamiento tiene por resultado el enlace de grupos alcoxi con las moléculas de polímeros, e incrementa apreciablemente la solubilidad de los polímeros en los disolventes de revestimiento de superficies y en compuestos orgánicos no polares en general.

Los polímeros de nitrilo-metilol-fósforo proporcionados por la presente invención, son particularmente aptos para ser mezclados con lubricantes de moldeo, plastificadores, y similares, utilizando las composiciones y las proporciones comúnmente empleadas con polímeros, como polímeros de formaldehído, urea-formaldehído, y melamina-formaldehído, para formar polvos plásticos aptos para su uso en procedimientos de moldeo por compresión, transferencia e inyección a chorro.



221100

- 4 A

Los siguientes ejemplos se facilitan con la finalidad de ilustrar la invención, estando las partes dadas en peso.

Aislamiento de polímeros inferiores y solubles de THPC y melamina.

5. E J E M P L O 1.

- Se disuelve 3 partes de THPC en 10 partes de agua y se les añade 1.1 partes de melamina. Al calentar la mezcla casi hasta la ebullición, se forma una solución clara. Se adiciona 3 partes de urea y se hierve la solución durante 15 minutos. Después del enfriamiento durante 10-15 minutos, la solución es vertida en 400 partes en volumen de etanol al 95%. El precipitado granoso blanco que se forma es agitado bien, filtrado, lavado con etanol al 95% y secado al aire. Es totalmente soluble al cabo de haber estado durante 24 horas a temperatura ambiente al aire, y se vuelve sólo ligeramente menos hidrosoluble después de reposar al aire durante 3-4 semanas.

E J E M P L O 2.

- Se disuelve 110.7 partes de THPC en 171 partes de agua, se adiciona agitando 13.3 partes de melamina y la mezcla es agitada vigorosamente, mientras que se la calienta a 85-87° C durante 6 minutos. Al cabo de 1 minuto adicional a 85-87° C resulta una solución clara. Esta solución, llamada Solución A, es calentada durante 5 minutos a 87-93° C, seguidamente enfriada rápidamente a temperatura ambiente.

- Se adiciona suficiente solución de hidróxido sódico acuoso al 20% a una porción de Solución A para ajustar el pH a 7.4. El precipitado que se forma es filtrado y lavado con agua destilada. El producto es insoluble en agua, pero se disuelve en ácido acético diluido.



EJEMPLO 3.

22110

- 10 partes de Solución A, del ejemplo 2, son mezcladas con suficiente solución de acetato sódico al 33% para ajustar el pH a 5.5. El precipitado que se forma es separado por centrifugación. La solución remanente es mezclada con más solución de acetato sódico, obteniéndose una segunda cosecha de precipitado. Los precipitados combinados son hidrosolubles en extremo, pero es posible reprecipitarlos por adición de acetato sódico a la solución. Después de algunas reprecipitaciones con solución de acetato sódico, la resina pulverulenta ya no es completamente hidrosoluble, pero es soluble en ácido acético diluído.

EJEMPLO 4.

- 5 partes de Solución A, del ejemplo 2, son mezcladas con una solución de acetato sódico en etanol al 95%. El precipitado que se forma es filtrado y lavado con algunas porciones de la solución alcohólica de acetato sódico y con algunas porciones de etanol al 95%. El producto es un polvo fino, rosado, que sólo es ligeramente soluble en agua a la temperatura ambiente, pero es soluble en ácido acético diluído y caliente.

EJEMPLO 5.

- Una solución de 112.5 partes de THPC en 165 partes de agua es calentada con 22.1 partes de melamina, bajo enérgica agitación. La mezcla es calentada en 8 minutos a 90°C., en cuyo lapso se forma una clara solución de color de rosa oscuro. La solución, llamada Solución B, es calentada durante 5 minutos más a 90-93° C y luego rápidamente enfriada a temperatura ambiente.

- 100 partes de Solución B son enfriadas en un baño de



5. hielo a 3° C. Se forma un precipitado hasta que toda la mezcla se convierte en una masa gelatinosa. Se adiciona 15 partes de una solución acuosa de trietanolamina al 2%, añadiendo seguidamente trietanolamina no diluída para llevar la mezcla al pH 5.5-6.0. La mezcla es filtrada por aspiración, utilizando tela estampada de algodón con 31.4 hilos por centímetro en cada sentido, en lugar de papel de filtro. El precipitado es muy higroscópico. Es lavado con unas pequeñas porciones de etanol, y luego pulverizado en partículas finas en un volumen más grande de etanol. El etanol es separado y el precipitado es secado en un desecador al vacío. Este producto no es higroscópico. Del filtrado original acuoso se obtiene un segundo lote de resina pulverulenta, mediante el mismo método que se usó al obtener la primera cosecha.
10. Del filtrado original acuoso se obtiene un segundo lote de resina pulverulenta, mediante el mismo método que se usó al obtener la primera cosecha.
15. Ambas partidas de resina son completamente hidrosolubles. Después de su almacenamiento durante 8 semanas en una nevera, la primera partida aun es completamente hidrosoluble, la segunda partida es parcialmente soluble en agua y completamente soluble en ácido acético diluído.
20. E J E M P L O 6.
25. 100 partes de Solución B, del ejemplo 5, son enfriadas en un baño de hielo a 0-5° C, hasta que se forma una masa gelatinosa. Se adiciona trietanolamina hasta que el pH de la mezcla es de 5.5-6.0. El material es mantenido durante 4 horas a 0-5° C para coagular el precipitado, luego es filtrado por aspiración a través de tela estampada de 31.4 hilos por centímetro en cada sentido. Se obtiene un segundo lote al enfriar otra vez el filtrado y al adicionar más trietanolamina. Ambas partidas de precipitado son lavadas con etanol al 95%, seguidamente secadas en un desecador al vacío. Los productos
30. Los productos



221100

son parcialmente solubles en agua fría, completamente solubles en agua caliente. Después de un almacenamiento durante 8 semanas en una nevera, las resinas son parcialmente solubles en agua fría o caliente, disolviéndose algunas partículas, hinchándose meramente otras. Las resinas almacenadas son solubles en ácido acético diluido y caliente.

5.

E J E M P L O 7.

Se mezcla 21.3 partes de THPC en 342 partes de agua, con 44.4 partes de melamina y se calienta a 85° C mientras se agita. La solución clara que se forma es calentada durante 5 minutos a 87-96° C y seguidamente enfriada rápidamente a temperatura ambiente.

10.

380 partes de esta solución son almacenadas en una nevera durante la noche. Se precipita una capa de residuo rosado, dejando un líquido rosado claro. El líquido es decantado y el precipitado es mezclado con 400 partes en volumen de etanol al 95%. Cuando el etanol es filtrado, el precipitado resulta ser ligeramente higroscópico. Es agitado bien en una nueva porción de etanol (300 partes en volumen), filtrado, y secado en un desecador al vacío. Ya no es higroscópico, sino completamente hidrosoluble. El análisis de este producto da un 28.67% de nitrógeno, 10.89% de fósforo.

15.

20.

La capa acuosa primitiva es enfriada en un baño de hielo. Se adiciona trietanolamina para ajustar el pH a 5.5-6.0. Al cabo de 2 1/2 horas el precipitado que se ha formado es filtrado, lavado dos veces con etanol al 95% y secado en un desecador al vacío. La resina es completamente soluble en agua a temperatura ambiente. El análisis indica un 27.60% de nitrógeno, 12.26% de fósforo.

25.



221160

Aislamiento de polímeros inferiores, dispersables en agua, insolubles en agua, de THPC y melamina.

E J E M P L O 8.

5. Se agita enérgicamente y se calienta a 87° C en 8 minutos una solución de 178.2 partes de THPC en 285 partes de agua, con 36.8 partes de melamina. La solución clara que se forma es calentada durante 5 minutos a 90-96° C, seguidamente enfriada rápidamente a temperatura ambiente. Al quedar en reposo durante la noche, la solución desarrolla una débil turbieza. En este estado es agitada enérgicamente, adicionando simultáneamente pequeñas cantidades de trietanolamina hasta que el pH de la mezcla es de 4.1. El precipitado que se forma está muy finamente dividido y queda en suspensión durante 2 horas. Después de este intervalo se adiciona más trietanolamina para hacer subir el pH a 5.14. El precipitado fué separado del líquido por centrifugación y lavado a fondo con agua, en la cual se dispersa fácilmente. Es secado en un desecador al vacío. El producto pulverulento es insoluble en agua caliente, ácido acético glacial diluído o caliente. Al estar en reposo, el polvo seco forma grumos duros. El análisis del producto indica 27.65% de nitrógeno, 11.11% de fósforo.

Reacción ulterior, de resina de melamina-THPC soluble con THPC.

E J E M P L O 9.

25. Se disuelve 7.7 partes de una resina de THPC-melamina soluble, preparada como se describe en el ejemplo 7, en una solución de 11.6 partes de THPC en 29.6 partes de agua. La solución es calentada en 4 minutos a 80° C y mantenida a 80° C durante 5 minutos. Al ser enfriada rápidamente a la temperatura ambiente, la solución clara desarrolla una débil turbie-
- 30.



221160

za. Al enfriar en un baño de hielo, toda la solución se espesa hasta la consistencia de una masa fluyente pero gelatinosa. El precipitado es filtrado y lavado con 300 partes en volumen de etanol al 95%. El producto es higroscópico hasta que se lo trata con unas reducidas porciones de etanol, y seca en un desecador al vacío. El polvo seco, que da una solución turbia en agua a temperatura ambiente después de una semana en el desecador, es completamente soluble en agua caliente. Contiene un 27.87% de nitrógeno, 9.87% de fósforo, 12.99% de cloro.

5.

10.

Reacción ulterior de resinas de THPC-melamina, dispersables en agua, con THPC.

E J E M P L O 10.

Se prepara una resina insoluble y pulverulenta, exactamente tal como se describe en el ejemplo 8, con la excepción de que después de la centrifugación para separar de la porción líquida el precipitado, éste no es lavado, sino dispersado en una solución de THPC al 30% y calentado durante 40 minutos a 85° C. No se forma solución; el polvo es filtrado, calentado otra vez durante 20 minutos a 90° C con una nueva solución de THPC (30%), filtrado de esta mezcla y calentado durante 6 horas a 60-75° C con una tercera solución de THPC (30%). No se forma solución, si bien el grano del polvo resulta más fino con cada período de calentamiento. El producto es filtrado y lavado a fondo con agua; no forma grumos en el agua o estando en reposo después del secado en un desecador. Es insoluble en agua, ácido clorhídrico, ácido acético y solución de ácido urea-fosfórico. El análisis indica que contiene un 25.94% de nitrógeno, 12.48% de fósforo, 9.35% de cloro.

15.

20.

25.



221160

Empleo de resina de THPC-melamina soluble en una composición para pirofugar tejido de algodón.

E J E M P L O 11.

5. Se disuelve 25 partes de la resina preparada según el ejemplo 7, en 30 partes de agua (a 45° C) que contiene 6.6 partes de urea. Se adiciona 4.0 partes de agua (a 45° C) y 4.6 partes de una solución acuosa de trietanolamina al 25%.

10. Se imprima dos tiras de 152 por 995 mm de tela estampada de algodón, de 31.4 hilos por centímetro en cada sentido, con la anterior solución en un imprimador de laboratorio para una absorción de humedad de un 100-111%. El tejido es secado inmediatamente durante 4 minutos a 85° C en una estufa con ventilador. Seguidamente se cura una tira a 140° C durante 4 minutos. La segunda tira es sumergida durante 40 segundos en hidróxido amónico concentrado y secada al aire. Ambas tiras son lavadas a fondo en agua caliente, seguidamente secadas al aire.

15. El tejido curado en caliente presenta un aumento de peso de un 40.0%; contiene 9.12% de nitrógeno, 2.85% de fósforo. La tira tratada con amonio presenta un aumento de peso de un 35.6% y contiene un 8.72% de nitrógeno, 3.25% de fósforo. Ambos tejidos son ininflamables.

20. Se prepara una segunda solución de la resina preparada según el ejemplo 7, de manera que contiene 25% de resina, 6.6% de urea y 1.2% de trietanolamina. Dos tiras de tela de algodón estampada, con 31.4 hilos por centímetro en ambos sentidos, son sometidas a imprimación con esta solución hasta valores de absorción de humedad de 79% y 91%. Después del secado a 85° C durante 4 minutos, se cura una tira a 140° C durante 4 minutos; la otra es sumergida durante 40 segundos en

25.

30.



221160

una solución de amoníaco concentrada y secada al aire. Ambas tiras son lavadas a fondo en agua caliente y secadas al aire. El incremento de peso del tejido curado en caliente es de un 20.8%; el tejido contiene un 5.59% de nitrógeno, 1.68% de fósforo. El tejido tratado con amoníaco presenta un aumento de peso de un 21.3% y contiene un 5.72% de nitrógeno, 2.18% de fósforo. Ambos tejidos son ininflamables, si bien no alcanzan el grado de pirofugación obtenido con los dos tejidos mencionados en primer lugar en el presente ejemplo.

10. Formación de polímeros duros, quebradizos

E J E M P L O 12.

Las soluciones de resina utilizadas para tratar los tejidos en el ejemplo 11, son dejadas en reposo a temperatura ambiente al aire durante una semana. En este tiempo la solución que contenía un 35.5% de resina, se endurece formando un polímero rosado turbio, quebradizo. La solución que contenía 25% de resina se endurece formando un polímero rosado, perfectamente claro, quebradizo. En los lados de los recipientes que contienen estas soluciones, se forman películas claras y delgadas.

20. E J E M P L O 13.

Se calienta a 90-96° C, en un baño maría, durante 6-10 minutos, una solución acuosa concentrada del polímero preparado en el ejemplo 5. Se forma un polímero duro, perfectamente claro.

25. Aislamiento de polímeros inferiores solubles, de THPC y urea.

E J E M P L O 14.

Se prepara una solución de modo que contiene 30.4 partes de THPC, 9.6 partes de urea, 4.9 partes de trietanolamina y 55.1 partes de agua. Esta solución es calentada a



221160

90° C durante 20 minutos en un baño maría, dejándola seguidamente enfriar a temperatura ambiente. La solución de polímero no presenta espesamiento, ni precipitación, ni da precipitación al ser vertida en etanol.

5.

La solución es extraída con dioxano en un embudo separador. El polímero se presenta primeramente como una capa oleaginosa clara, que en extracciones sucesivas se vuelve espesa y turbia. El aceite espeso es separado del dioxano y lavado con unas porciones de dietiléter. Después de haberse evaporado el éter, el producto es una goma granosa. La goma es completamente hidrosoluble, y se mantiene en este estado al ser almacenada a temperatura ambiente.

10.

Una solución acuosa de la goma granosa, se polimeriza dando un gel insoluble, rígido y claro, al ser calentada a 90° C en un baño maría durante media hora.

15.

Aislamiento de polímero inferior soluble, de THPC y dicianidamida.

E J E M P L O 15.

20.

Se calienta a 88-94° C durante 45 minutos una solución de 32.8 partes de THPC en 60.0 partes de agua con 7.2 partes de dicianidamida. La solución amarilla clara resultante es enfriada a temperatura ambiente. No hay precipitación, ni incremento aparente de viscosidad.

25.

Al sacudir esta solución con dioxano se separa una capa oleaginosa de polímero. Esta capa es sacudida con unas porciones de dioxano, seguidamente con unas porciones de dietiléter. El éter es evaporado. El producto, un claro aceite amarillo es convertido en una goma rígida y pegajosa al calentar a aproximadamente 100° C; esta goma es hidrosoluble.



221160

Aislamiento de polímeros inferiores solubles. de THPO y melamina.

E J E M P L O 16.

5. Se calienta una mezcla de 1.3 partes de melamina, 31 partes de THPO y 2.8 partes de agua, en una placa caliente hasta que la mayor parte de melamina queda disuelta. El material es enfriado a temperatura ambiente y diluido con aproximadamente 3 partes de agua. Las pocas partículas de melamina no disuelta son filtradas y el filtrado claro es vertido
10. en 33 partes (en volumen) de etanol al 95%. El precipitado que se forma es filtrado y lavado con unas porciones de etanol. Este producto pulverulento es hidrosoluble y se polimeriza en solución acuosa, dando un gel rígido mediante unos minutos de ebullición.

15. Aislamiento de polímero soluble de melamina con una mezcla de THPC y THPO.

E J E M P L O 17.

20. Se agita enérgicamente y se calienta a 88° C en 11 minutos, una mezcla de 19.3 partes de THPC, 14.2 partes de THPO, 18 partes de HCl aproximadamente 1N, y 6.5 partes de melamina. La solución clara que se forma en esta fase es calentada durante 3 minutos a 88-90° C, seguidamente enfriada a temperatura ambiente. Es vertida en etanol al 95%; el precipitado granuloso que se forma es filtrado, lavado con unas
25. porciones de etanol y secado en un desecador al vacío. Este polvo granuloso es completamente hidrosoluble y queda en este estado durante 4 días de almacenamiento a temperatura ambiente.

30. Se apreciará que mientras que el cloruro ha sido empleado para tipificar sales de THP, se puede utilizar igual-



221160

mente bien otras sales. Se puede mencionar por ejemplo el acetato, fosfato, formiato y sulfato.

5. La invención, en su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo en la descripción, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, llevarse a la práctica con los medios y aparatos más adecuados para lograr los fines propuestos, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.



NOTA

221160

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad estadounidense serial n° 421 213 del 5 de Abril de 1954.

1. Procedimiento para la producción de polímeros de nitrilo-metilol-fósforo sólidos, dispersables en agua, relativamente estables y ulteriormente polimerizables haciendo reaccionar a lo menos un compuesto de nitrógeno orgánico que presenta un peso molecular de no más que aproximadamente 400 y que contiene a lo menos un átomo de nitrógeno trivalente y a lo menos dos componentes elegidos de átomos de hidrógeno y grupos de metilol ligados al mismo o a un nitrógeno trivalente diferente, y a lo menos un compuesto de fósforo elegido de (1) sales de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio, (2) óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina y (3) los productos de reacción incompleta de dichos compuestos de fósforo con dichos compuestos de nitrógeno, para producir un producto que contiene a lo menos dos grupos metilol enlazados a átomos de fósforo, c a r a c t e r i z a d o porque se forma una solución acuosa que contiene el compuesto de fósforo, el compuesto de nitrógeno y aproximadamente 40 a 50% en peso de agua, y que tiene un pH menor que aproximadamente 5; porque se calienta la solución a una temperatura, a la cual tiene lugar la reacción, mientras que se mantiene el pH a menos de aproximadamente 5; porque se termina la reacción antes de que se haya formado una cantidad no deseable de polímero no disuelto; porque se aísla el polímero y porque se deshidrata éste a una temperatura inferior a



221160⁴ A

aproximadamente 45°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio es el cloruro.
5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de nitrógeno es melamina y el compuesto de fósforo es cloruro de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de nitrógeno es diciandiamida, y el compuesto de fósforo es cloruro de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio.
15. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de nitrógeno es urea, y el compuesto de fósforo es cloruro de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio.
20. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de nitrógeno es un producto reaccional de cloruro de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio con melamina, el cual contiene a lo menos un grupo metilol, y el compuesto de fósforo es cloruro de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio.
25. 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de nitrógeno es melamina y el compuesto de fósforo es óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina.
30. 8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de nitrógeno es melamina, y el compuesto de fósforo es una mezcla de cloruro de tetraquis-(hidroximetil)-fosfonio y óxido de tris-(hidroximetil)-fosfina.



221160

9. Procedimiento según la reivindicación 1, para pirofugar textiles orgánicos, caracterizado porque consiste en impregnar dichos textiles con una dispersión en un medio acuoso de un polímero seco y sólido producido, para almacenaje, por el procedimiento de la reivindicación 1, y en convertir el polímero arrastrado en una resina insoluble termoendurente.
- 5.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero sólido, dispersable en agua y ulteriormente polimerizable, presenta enlaces cruzados, y en el cual las unidades estructurales repetidas son átomos de fósforo en $(-\text{CH}_2)_3\text{PO}$, o radicales $(-\text{CH}_2)_4\text{PA}$ en los que A es un anión, tal como cloro, enlazado a nitrógeno trivalente mediante enlaces $-\text{CH}_2-$, o $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$.
- 10.
15. 11. Procedimiento para la producción de polímeros de nitrilo-metilol-fósforo sólidos, dispersables en agua.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 23 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, para Madrid, a 4 de Abril de 1955.

ALBRIGHT & WILSON Limited.

P. a.

JAI ME ISE RN MI RALLES

P. P.

