



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

224890

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ADUCTOS POLI-  
MEROS FOSFORO-METILOL NITRILLO CONTENIENDO BROMO", a fa-  
vor de la razón social inglesa ALBRIGHT & WILSON LIMI-  
TED, domiciliada en Oldbury Works, OLDBURY, Birmingham,  
Warwickshire, Inglaterra.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para la preparación de aductos polímeros fósforo-  
metilol nitrilo conteniendo bromo.

- Estos aductos son sólidos o líquidos de enlace cru-  
zado y contienen fósforo, nitrógeno y bromo en forma de  
5. componentes químicos estables, siendo particularmente  
adecuados para usarlos como agentes a prueba de llama  
para textiles orgánicos.

- Una primer descripción de este invención se refie-  
10. re a una variedad de polímeros capaz de ser producidos  
por reacciones de condensación y/o esterificación im-  
plicando cloruro de fosfonio (hidroximetil) tetraquis  
 $((\text{HOCH}_2)_4\text{POCl})$ , que abreviadamente será designado THPC)  
y/o óxido de fosfina (hidroximetil) tris  $((\text{HOCH}_2)_3\text{PO})$ ,  
15. que abreviadamente será designado THPO), los grupos

224 890 - 8



metilol-fósforo (esto es,  $\text{PCH}_2\text{OH}$ ) del cual son capaces de (1) ser condensados con un compuesto que es capaz de condensación con formaldehído y (2) ser esterificado por un agente esterificante que es capaz de esterificación con metanol.

5.

El término "Compuestos de Fósforo" es usado en lo sucesivo solamente al referirse a compuestos del grupo THPO, THPO y otras sales, o sus derivados conteniendo una pluralidad de grupos metilol-fósforo.

10.

Aduetos capaces de ser producidos por condensación y/o esterificación de los Compuestos de Fósforo pueden ser producidos en forma de polímeros de enlace cruzado o resinas termoendurentes; en lo sucesivo estos aduetos serán designados por el término aduetos "Metilol-Fósforo", polímeros o resinas, y están caracterizados por tener unidades estructurales conteniendo átomos de fósforo en radicales del grupo  $(-\text{CH}_2)_4\text{PO}$  y  $(-\text{CH}_2)_3\text{PO}$ .

15.

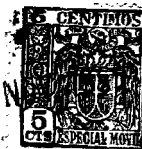
Alquidos Metilol-Fósforo son producidos esterificando a lo menos uno de los Compuestos de Fósforo con a lo menos un ácido policarboxílico o un derivado formando-éster. Polímeros metilol-Fósforo fenólicos son producidos condensando a lo menos uno de los Compuestos de Fósforo con a lo menos un compuesto fenólico.

20.

Las resinas Metilol-Fósforo pueden reaccionar para formar otros compuestos. Por ejemplo, un adueto polimerizable ulterior preparado desde THPO y un compuesto nitrilo tal como melamina puede ser reaccionado con un compuesto fenólico tal como bromohidroquinona para producir un polímero Metilol-Fósforo conteniendo residuos químicamente ligados de melamina y bromohidroquinona.

25.

30.



224 890

También un aducto polimerizable ulterior de THPO puede ser reaccionado, por ejemplo, con un ácido policarbo-  
xilico derivado formando-éster tal como anhídrido itá-  
lico para producir un polimero Metilol-Fósforo conte-  
niendo residuos químicamente ligados de melamina y áci-  
do itálico.

5.

Ciertos aductos Metilol-Fósforo conteniendo nitró-  
geno, que en lo sucesivo son designados aductos Metilol-  
Fósforo "Nitrilo", son particularmente útiles como agen-  
tes a prueba de llama para textiles. Estos aductos pue-  
den ser usados para impregnar textiles y existen en el  
textil como una resina termoendurente parcialmente for-  
mada o polimero de enlace cruzado completamente formado;

10.

por ejemplo, el polimero de enlace cruzado puede ser  
formado impregnando el textil con una solución acuosa o  
dispersión de reactantes formando polimero, y obligando  
a los reactantes a reaccionar in situ hasta que se pro-  
duzca el polimero insolubilizado. Los aductos Metilol-  
Fósforo Nitrilo son capaces de ser producidos por conden-

15.

sación de a lo menos uno de los Compuestos de Fósforo,  
con la eliminación de agua, con a lo menos uno de los  
compuestos de nitrógeno orgánicos que tengan un peso mo-  
lecular de no mas que alrededor de 800, y conteniendo a  
lo menos un átomo de nitrógeno trivalente y una plurali-

20.

dad de grupos de reacción que son grupos H y/o  $\text{CH}_2\text{OH}$  a-  
gregados a los átomos de nitrógeno trivalente. Estos  
compuestos de nitrógeno orgánicos son designados en lo  
sucesivo por el término "Compuestos de Nitrógeno". Los  
procedimientos para la producción de aductos Metilol-  
Fósforo Nitrilo y siempre empleándolos como agentes a

25.

30.

224 890

- 8



5. prueba de llama para textiles son mas completamente descritos en las solicitudes pendientes de patentes estado-unidenses Serial N° 378.437 de 3 de Septiembre 1953, Serial N° 393.021 y Serial N° 393.023 de 18 de Noviembre 1953. Los polimeros Metilol-Fósforo Nitrilo pueden ser completamente reaccionados para formar polimeros conteniendo fósforo y nitrógeno de enlace cruzado teniendo unidades estructurales conteniendo cada una un átomo de fósforo en un radical tal como  $(-CH_2)_4PO_1$  y  $(-CH_2)_3PO$ ,  
10. enlazados a lo menos dos átomos de nitrógeno trivalente por grupos divalentes tales como grupos alquileo por ejemplo  $-CH_2-$  y grupos éter, por ejemplo  $-CR_2OCR_2-$ , donde R es un átomo de hidrógeno o radical alquil.

15. Aunque los polimeros metilol-Fósforo Nitrilo son particularmente buenos agentes a prueba de llama para textiles, puede ser altamente deseable un agente que pudiera efectuar un grado similar de resistencia a la llama con una cantidad mas pequeña en peso del agente.

20. Un objeto de la presente invención es proveer una resina a prueba de llama impregnante que mantiene los ventajosos efectos de los aductos metilol-Fósforo Nitrilo, efectuando solamente una ligera reducción de las deseables propiedades textiles tales como suavidad, manejabilidad, resistencia a la rotura y similares, mientras imparte al textil un grado materialmente mayor de  
25. resistencia a la llama por parte de la resina impregnante.

30. Hasta ahora, la eficacia como agente a prueba de llama de los aductos metilol-Fósforo Nitrilo (la cantidad de resistencia a la llama impartida por parte de la

890

8 NOV 5



- unidad de peso del impregnante) parece ser substancialmente completamente dependiente de las proporciones y cantidad total de nitrógeno y fósforo en los aductos. La presencia o ausencia de halógeno parece tener poco, (o quizás ningún) efecto en esta eficacia, por ejemplo,
5. un aducto Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo alrededor de un 1 a un 12% de cloro presenta, substancialmente, la misma eficacia que un aducto similar pero substancialmente libre de halógeno.
10. En esta invención se ha descubierto ahora que aductos Metilol-Fósforo Nitrilo dentro de ciertos grados y proporciones de contenidos en nitrógeno y fósforo, y conteniendo también cierta proporción de bromo firmemente agregado son por peso agentes mas eficaces para protección a la llama que aductos similares cuyas composiciones difieren solamente en la ausencia del bromo.
15. De acuerdo con la presente invención, son producidos polimeros Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo mediante el hacer reaccionar juntos, hasta que se forme un aducto substancialmente homogéneo, un Compuesto de Fósforo, un Compuesto de Nitrógeno y un polifuncional Compuesto de Bromo Reactante Metilol, conteniendo átomos de bromo agregados a átomos de carbono, seleccionados de suerte que los reactantes comprendan a lo menos un 1% de fósforo (contenido en el Compuesto de Fósforo) y, para cada parte de este fósforo, alrededor de 0,5 a 20 partes de nitrógeno contenido en grupos de nitrilo y 03 a 15 partes de bromo en forma de átomos de bromo agregados a átomos de carbono, estando substancialmente todos los reactantes químicamente combinados en el polimero homogéneo.
- 20.
- 25.
- 30.



224 890

Compuestos capaces de condensar con formaldehído o metanol esterificante son designados en esta descripción con el término "Compuestos Metilol-Reactante". En la anterior definición y en la totalidad del resto de la descripción y reivindicaciones todas las partes y porcentajes son por peso.

- 5.
- Los reactantes desde los cuales son producidos aductos Metilol-Fósforo Nitrilo pueden ser aductos monómeros y/o polímeros. Por ejemplo, la mezcla de reacción original (esto és, la mezcla de reactantes) puede comprender
10. (1) THPC, melamina y 2,4-Dibromohidroquinona, (2) un polímero THPC-urea polimerizable ulterior y ácido 2,3-dibromosuccínico (siendo el Compuesto Fósforo pre-reaccionado con el Compuesto Nitrógeno), (3) THPO y una melamina dialil parcialmente bromada (siendo el Compuesto Nitrógeno pre-reaccionado con el Compuesto de Bromo), (4)
15. un polímero THPO-2,4-dibromohidroquinona polimerizable ulterior y un polímero ácido THPC-2,3-dibromosuccínico melamina polimerizable ulterior (un Compuesto de Fósforo pre-reaccionado con un Compuesto de Bromo, y un Compuesto de Nitrógeno pre-reaccionado con un Compuesto de Fósforo y un Compuesto de Bromo), (5) un derivado bromo de THPC o THPO y THPC y melamina o metilolmelamina, o cualquier otra combinación de estos u otros reactantes, siendo en todos los casos seleccionadas las proporciones para proveer las especificadas cantidades y relaciones de fósforo, nitrógeno y bromo.
- 20.
- 25.

Los aductos Metilol-Fósforo Nitrilo de esta invención puede ser producidos en forma de polímeros líquidos o sólidos. Cuando han reaccionado completamente los

30.



224 890

- 8

- aductos son polimeros de enlace cruzado homogéneos caracterizados por una particularmente alta resistencia a arder y la propiedad de impartir una particularmente alta resistencia a la llama a otros materiales. En forma líquida son solubles o dispersables en agua y pueden ser convertidos a forma sólida o por calentamiento a una temperatura elevada moderadamente o por reacción con amoníaco a temperaturas por debajo de alrededor de 30°C. En su forma sólida insolubilizada son fuertemente
5. resistentes al ataque por ácidos diluidos, bases y disolventes orgánicos. Estos polimeros son generalmente útiles para cualquiera de los fines para los que son útiles polimeros de enlace cruzado, por ejemplo, en la producción de artículos de plástico sintético moldeados
10. tales como botones, depósitos y aisladores eléctricos, revestimientos sintéticos tales como pinturas y barnices, agentes adhesivos e impregnantes, por ejemplo, para textiles, sogas y papel.
- 15.

- Los textiles impregnados con un líquido que contenga materiales formando resinas Metilol-Fósforo Nitrilo son preferiblemente secados por el calor a alrededor de 60 a 125°C., durante 2 a 15 minutos aproximadamente (cuanto mas baja sea la temperatura empleada mas tiempo dura el secado) para evaporar cualquier material volátil. La insolubilidad de los materiales formado resina Metilol-Fósforo Nitrilo puede ser llevada a cabo calentando los textiles que los contengan a una temperatura de alrededor de 125 a 170°C., durante 2 a 15 minutos, aproximadamente (cuanto mas baja sea la temperatura empleada mas tiempo hay que utilizar), o por reacción de
- 20.
- 25.
- 30.

224 890



los materiales formando resina in situ en el textil con amoniaco, preferiblemente por el procedimiento descrito en la solicitud estadounidense pendiente Serial N° 393.021 de 18 de Noviembre de 1953.

- 5. Los aductos Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo son particularmente adecuados para uso como agentes a prueba de llama para impregnar textiles orgánicos. Estos aductos pueden ser adecuadamente usados en el tratamiento de materiales textiles vegetales tales como algodón, lino, lienzo y ramio, materiales textiles vegetales químicamente modificados tales como algodones cianometilados, carboximetilados y aminometilados, textiles celulósicos semi-sintéticos tales como la viscosa o rayón acetato, y textiles proteínicos tales como seda y lana. Los materiales textiles pueden ser convenientemente tratados en forma de tira, hilados, hebras o tejidos. Los aductos pueden ser formados antes de aplicación o pueden ser producidos in situ en el textil. Los textiles pueden ser impregnados con los nuevos aductos en cualquier forma, solos o en conjunción con otros agentes para textiles a prueba de llama, a prueba de arrugas, a prueba de frunces, para el tratamiento de los mismos, o en conjunción con agentes de tratamiento textil de lubricante textil, de impermeabilidad al agua, u otros.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

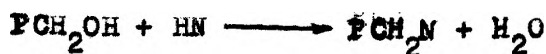
30. Un procedimiento útil de producir los aductos Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo comprende, la condensación de a lo menos un Compuesto de Fósforo capaz de disolverse en carbonato de sodio acuoso para producir una solución de THPO (esto es, THPO, THPO, o

224890



- mezclas de los mismos) con un, a lo menos, Compuesto de Nitrógeno orgánico (esto es, un Compuesto de Nitrógeno orgánico teniendo un peso molecular de menos de 800 y conteniendo una pluralidad de átomos de hidrógeno-enlazados nitrilo o grupos metilol) que contiene bastantes átomos de bromo agregados a los átomos de carbono para proveer desde alrededor de 0,5 a 10 partes de bromo por parte de nitrógeno, usando proporciones de reactivos tales que la mezcla reactante contenga a lo menos alrededor de un 1% de fósforo que está presente en el Compuesto de Fósforo, y continuando la reacción hasta que substancialmente se combinan todos los reactivos.

- Las relaciones de tales Compuestos de Fósforo a tales Compuestos de Nitrógeno que dan mezclas de reactivos en las proporciones especificadas varían ampliamente dependiendo de (a) las proporciones de fósforo, nitrógeno y bromo presentes en los reactivos y deseadas en el aducto, y (b) la proporción de grupos funcionales contenida en el Compuesto de Nitrógeno. Sin embargo, conociendo las estructuras de los reactivos, las deseadas relaciones moleculares de los reactivos pueden ser calculadas, o una simple serie de reacciones de ensayo puede ser llevado a cabo bajo las condiciones de la reacción deseada para el mismo propósito. Los reactivos puede suponerse se combinan por medio de sus respectivos grupos funcionales como sigue:



- Otro útil procedimiento de producir aductos metilol-

890

8



- Fósforo Nitrilo conteniendo bromo comprende, la condensación de a lo menos un aducto metilol-Fósforo nitrilo polimerizable ulterior conteniendo aun una pluralidad de grupos metilol-fósforo originariamente en el Compuesto de Fósforo matriz, con a lo menos un Compuesto Metilol-Fósforo polimerizable ulteriormente conteniendo también una pluralidad de grupos metilol-fósforo pero además de una pluralidad de átomos de bromo agregados a los átomos de carbono, usando las deseadas proporciones de los reactantes. Cuando se impregnan textiles o materiales similares, el textil es ventajosamente impregnado con los aductos polimerizables ulteriormente y los aductos son entonces reaccionados in situ.
- 5.
- 10.
- Todavía en otro procedimiento los aductos Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo pueden ser producidos condensando derivados de bromo de THPC o THPO con compuestos nitrilo (por ejemplo, melamina, metilolmelamina o urea). Cuando se impregnan textiles o materiales similares, el textil es ventajosamente impregnado con los monómeros que son reaccionados in situ.
- 15.
- 20.
- Los Compuestos de Fósforo que pueden ser usados en el procedimiento de la invención comprenden THPC, THPO y compuestos derivados de uno u otro de ellos que contienen una pluralidad de grupos metilol-fósforo de los existentes en los compuestos matrices. Estos derivados pueden ser obtenidos por reacción de THPC, THPO o una mezcla de los mismos, con un adecuado compuesto hasta que algunos, pero no todos, de los grupos metilol-fósforo de THPC o THPO hayan reaccionado. Los Compuestos de Fósforo puede ser monómeros en los que una plura-
- 25.
- 30.



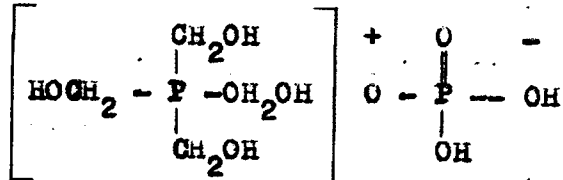
lidad de grupos metilol-fósforo están agregados a un solo átomo de fósforo o polimeros polimerizables ulteriormente, preferiblemente oligómeros en los que algunos, o todos, de los grupos metilol-fósforo de una pluralidad están agregados a átomos de fósforo diferentes en las moléculas del polimero.

5.

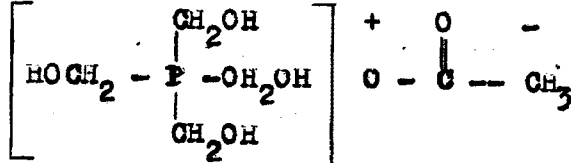
Aunque las sales de fosfonio está generalmente derivadas del cloruro de fosfonio, otras sales de fosfonio pueden ser también usadas, por ejemplo, el fosfato

10.

análogo,

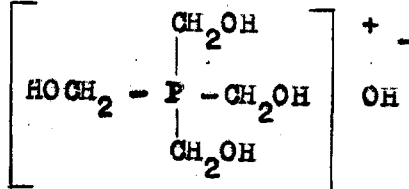


acetato,



15.

hidróxido,

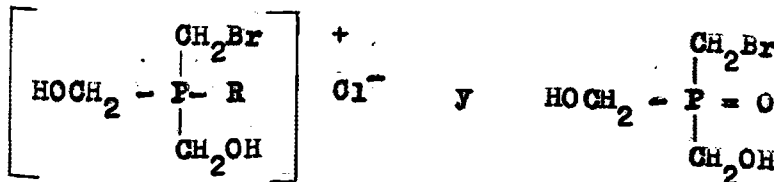


o por sales de fosfonio de otros ácidos distintos del ácido hidróclórico, acético o fosfórico.

20.

Particularmente adecuados para empleo en el presente procedimiento son los derivados bromometil de los Compuestos de Fósforo tal como

25.



donde R representa  $\text{CH}_2\text{Br}$  o  $\text{CH}_2\text{OH}$ , como tales Compuestos de Fósforo.

30.

En esta invención se ha descubierto que nuevos compuestos son producidos por parcial halogenación de

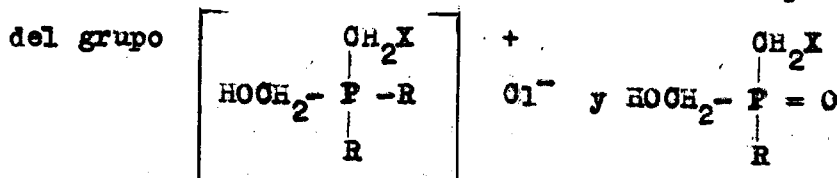
224 890

- 8 NO



Compuestos de Fósforo tales como THPC, THPO y mezclas de los mismos, con ácidos hidrobromico o hidroclicrico hasta que algunos, pero no todos, de la parte OH de los grupos PCH<sub>2</sub>OH es reemplazada por átomos de halógeno.

5. Los halidos parciales así producidos son compuestos



donde R representa radical CH<sub>2</sub>OH o CH<sub>2</sub>X y X representa

10. un átomo de bromo o cloro. Tales compuestos contienen grupos halometil y metilol así como óxido de fosfina, o cloruro de fosfonio y son útiles en algunas aplicaciones, por ejemplo en la producción de aumentativos de aceite lubricante, insecticidas y en reacciones cuando

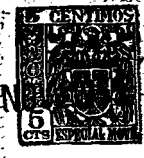
15. se desea combinar fósforo y halógeno con Compuestos Metilol reactantes. Adecuados agentes halogenantes que pueden ser usados para producir estos compuestos incluyen ácido hidrobromico, pentacloruro de fósforo, pentabromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y tribromuro

20. de fósforo. La reacción puede ser conducida convencionalmente usando los aparatos usuales, disolventes y catalizadores, donde se desee. Preferiblemente el compuesto de Fósforo es bromado solo hasta que el compuesto resultante contenga ambos PCH<sub>2</sub>Br y a lo menos dos grupos

25. PCH<sub>2</sub>OH.

Otros adecuados Compuestos de Fósforo pueden ser producidos por una reacción parcial de THPO, THPC u otra sal, con un compuesto nitrilo orgánico análogo que contenga solamente un átomo de H o grupo CH<sub>2</sub>OH agregado a un átomo de nitrógeno trivalente. Ejemplos de tales

30.



- compuestos nitrilo incluyen poliaminas de cadena abierta tal como N,N,N'- trimetil etilenodiamina, aminas alifáticas tal como amina N-butil ciclonexil, aminas aromáticas tal como mesitileno y pirrolo, aminas alifáticas tal como dietanolamina, amidas tal como acrilamida, amino ácidos tal como N-metil glicina, y los análogos de cualquiera de tales compuestos nitrilo conteniendo uno o mas átomos de bromo agregados a un átomo de carbono que está agregado a otro átomo de carbono.
- 5.
10. Ejemplos de adecuados Compuestos Reactantes-Metilol polifuncionales que son capaces de condensación con formaldehído incluyen poliaminas tales como etilenodiamina y tetrametileno pentamina, aminas alifáticas tal como ciclo-nexilamina, ciclo-pentamina y ciclohexilaminas metiloladas, aminas aromáticas tales como fenilamina y fenildiamina, iminas tales como etilenimina y polímeros de etilenimina, compuestos amido tales como melamina, guanidina, urea y homólogos alquilados y metilados, análogos, amidas tales como acrilamida y cianamida, amino ácidos tales como glicina, lisina y arginina y análogos de bromo de tales compuestos nitrilo orgánicos. Estos compuestos, cuando son apropiados, pueden ser empleados como Compuestos de Nitrógeno polifuncionales, reactantes para reacción parcial con THFC o THPO para producir Compuestos de Fósforo conteniendo grupo Nitrilo, y como Compuestos Reactantes-Metilol conteniendo bromo para la producción de aductos metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Ejemplos de Compuestos Reactantes-Metilol polifuncionales que condensarán con formaldehído también

890-8



- incluyen fenoles, naftoles y fenoles y naftoles halo-  
y/o hidrocarburo-substituido, tal como el propio fenol,  
vinilfenol, resorcinol, catecol, hidroquinona, floroglu-  
cinol, p-terciarimilfenol, alilfenol, ortobromofenol,  
5. bromo-hidroquinona y 2,4-dibromo-1-naftol. Cualquiera  
de estos compuestos puede ser parcialmente reaccionado  
con THPO, THPC u otras sales, y sus derivados para pro-  
ducir un compuesto aromático monómero o polímero que si  
contiene mas de un grupo metilol-fósforo es adecuado  
10. como un Compuesto de Fósforo para empleo en el procedi-  
miento de esta invención.

- Ejemplos de Compuestos metilol-Reactantes polifuncio-  
nales que pueden esterificar alcohol metil incluyen áci-  
dos policarboxílicos alifáticos saturados tales como  
15. oxálico, malónico, metilsuccínico, málico, tartárico y  
cítrico, ácidos policarboxílicos alifáticos no saturados  
tales como maléico, itacónico y acnítico, ácidos poli-  
carboxílicos alicíclicos tales como pínico, homopínico  
y hexahidroftálico, ácidos policarboxílicos aromáticos  
20. tales como el ftálico, benceno-tricarboxílico, difénico  
y cloréndico, anhídridos de ácido policarboxílicos tales  
como succínico, maléico, ftálico y cloréndico, anhídri-  
dos, y halidos de ácido policarboxílico tales como oxa-  
lil, succinil y el ftalil. Cualquiera de estos agentes  
25. esterificantes puede ser parcialmente reaccionado con  
THPO, THPC y otras sales, o sus derivados, para producir  
compuestos monómeros o polímeros que, si contienen a lo  
menos dos grupos metilol-fósforo son adecuados Compues-  
tos de Fósforo para empleo en el procedimiento de la in-  
30. vención.





- conteniendo a lo menos un átomo de bromo agregado a un átomo de carbono y a lo menos dos elementos del grupo H y CH<sub>2</sub>OH, pueden ser preparadas bromando una adecuada melamina N-alquenilatada (esto es, una que
5. contenga a lo menos dos elementos del grupo H y CH<sub>2</sub>OH agregados a los átomos de nitrógeno). Tales derivados de melamina pueden ser bromados por medio de los aparatos y procedimientos usuales para bromar compuestos amino N-alquenil, por ejemplo, disolviendo el compuesto amino en un disolvente orgánico, y sube-
10. siguientemente adicionando la cantidad estequiométrica de bromo. Ejemplos de tales derivados incluyen melamina N,N-bis(2,3-dibromo propil) y 1,2-dibromopropionamida.
15. Los productos de adición de melaminas N-alquenilatadas conteniendo a lo menos dos elementos del grupo H y CH<sub>2</sub>OH agregados a átomos de nitrógeno trivalentes, y un hidrocarburo polinalo C<sub>1-2</sub> conteniendo bromo, conteniendo a lo menos dos átomos del grupo Cl y Br agregados al mismo átomo de carbono, son también adecuados para uso en la presente invención.
20. Nuevos aductos melaminas N-alquenilatadas son producidos por una reacción de adición entre a lo menos un compuesto de melamina N-alquenilatada polimerizable, con un polihidrocarburo capaz de reaccionar por adición con una olefina y, si se desea, un aldehído alifático inferior. Estas reacciones de adición pueden ser iniciadas por un catalizador tipo Friedel-Crafts o por medio de un iniciador de reacción radical libre,
25. siendo preferido esto último. La reacción puede ser
- 30.

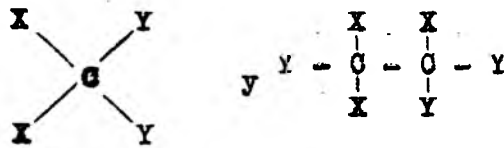


conducida en un medio de reacción líquido orgánico soluble o insoluble en agua. Los aductos son monómeros o polímeros líquidos o sólidos siendo el último particularmente útil, especialmente cuando se produce en forma de una emulsión acuosa, como agentes a prueba de llama para textiles. El polinalohidrocarburo deberá ser capaz de introducir en la reacción representada por  $CX_2 + C + C \longrightarrow CXCX$  compuestos de la fórmula

5.

de la fórmula

10.



donde X representa un átomo del grupo bromo y cloro, e Y representa un átomo del grupo bromo, cloro e hidrógeno que son preferidos. Cualquier aldehído capaz de formar una resina aminoplástica es adecuado, pero se prefiere el formaldehído.

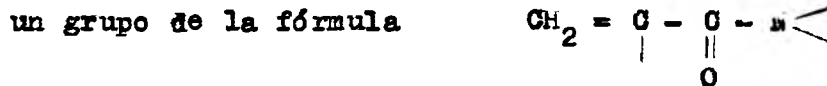
15.

Donde los aductos contienen bromo, y son derivados de melamina N-alquilatada conteniendo a lo menos dos grupos n o  $CH_2OH$  agregados a un átomo de nitrógeno trivalente, son particularmente adecuados para empleo en el procedimiento de la presente invención.

20.

Otros Compuestos de nitrógeno conteniendo bromo que son adecuados son aductos polímeros preparados desde una acrilamida alifática conteniendo a lo menos un grupo de la fórmula

25.



y teniendo a lo menos dos grupos reactivos, que puedan ser los grupos H y/o  $CH_2OH$ , agregados a los átomos de nitrógeno trivalentes, y (como antes) un polihidrocarburo conteniendo bromo que contenga a lo menos dos

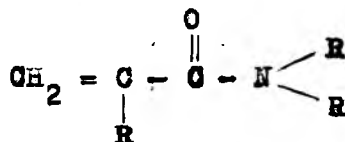
30.



átomos del grupo bromo y cloro agregados al mismo átomo de carbono.

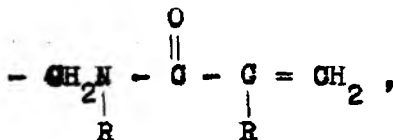
Nuevos aductos son producidos por una reacción de adición entre a lo menos un compuesto de la fórmula

5.



donde R es un átomo de hidrógeno, un radical alquí, un radical metiloí o un radical de la fórmula

10.



y un polihalohidrocarburo como antes se indicó y, si se desea, un aldehído alifático inferior. Preferiblemente se usan el polihalohidrocarburo y aldehído reactivos.

15.

Estas reacciones de adición pueden ser iniciadas por un catalizador tipo Friedel-Crafts o, preferiblemente, por un radical libre iniciador de reacción. La reacción puede ser conducida en un medio de reacción líquido orgánico soluble o insoluble en agua. Los aductos son compuestos polimeros sólidos o líquidos, y son particularmente útiles, especialmente cuando se producen en forma de emulsión acuosa, como agentes a prueba de llama para textiles.

20.

Los radicales libres iniciadores de reacción pueden ser usados para iniciar las antedichas reacciones de adición e incluyen, substancialmente, cualesquiera compuestos que sean susceptibles de descomponerse para producir radicales libres bajo la influencia del

25.

Los radicales libres iniciadores de reacción pueden ser usados para iniciar las antedichas reacciones de adición e incluyen, substancialmente, cualesquiera compuestos que sean susceptibles de descomponerse para producir radicales libres bajo la influencia del

30.

22 390

- 8 -



5. calor, luz o partículas elementales ligeras, formadas en el curso de la reacción, por ejemplo peróxidos tales como peróxido dibenzoil, peróxido di-terciario-butil y peróxido de hidrógeno, persulfatos de metal álcali, hidroperoxido de benzoil, hidroperoxido cumeno y otros hidroperoxidos, compuestos azo tal como 2,2'-bisazoisobutironitrilo y quetonas en conjunción con luz actínica. Los peróxidos son preferiblemente usados siendo preferidos los peróxidos solubles en agua cuando la reacción es conducida en un medio de reacción de emulsión acuosa.

10. Los aductos preferidos de melamina N-alquienilata da polímero o polihalohidrocarburo acrilamida alifático son producidos por reacción con un polihalometano de la fórmula  $GX_2Y_2$  en la cual X representa átomos de bromo o cloro e Y representa átomos de bromo, cloro o hidrógeno, por ejemplo compuestos de la fórmula  $CBr_4$ ,  $CBr_3Cl$ ,  $CBr_2Cl_2$ ,  $CBr_3H$ ,  $CBr_2H_2$ ,  $CCl_4$ ,  $CCl_3H$  y  $CCl_2H_2$ . Particularmente adecuados son los polihalometanos que contienen a lo menos dos átomos de bromo, por ejemplo,  $CBr_4$ ,  $CBr_3Cl$ ,  $CBr_2Cl_2$  y  $CBrCl_3$ .

15. En las reacciones entre aductos melamina N-alquienilatadas polímeras conteniendo bromo o acrilamida-polihalohidrocarburos alifáticos y THPC, THPO, otras sales o sus derivados, para producir Compuestos de Fósforo conteniendo bromo y un grupo nitrilo, pueden ser variadas las proporciones de los reactivos con amplitud y la reacción puede ser conducida en presencia o ausencia de catalizadores y/o disolventes, aunque se prefiere un medio de reacción acuoso y ausen-

20.  
25.  
30.

24 890

- 8



cia de catalizador. Los aductos polímeros pueden ser aislados por procedimientos convencionales para polímeros aislantes, a no ser que la mezcla aducta cruda sea para ser usada per se, sin ulterior purificación, en emulsión acuosa.

- 5.
- Los aductos polímeros, especialmente aquellos que contienen proporciones de bromo relativamente grandes, son particularmente útiles como reactivos desde los que se producen agentes a prueba de llama textiles Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo.
10. Un procedimiento particularmente eficaz de tratar textiles con tales polímeros comprende, impregnación del textil con (1) una emulsión capaz de ser producida por reacción de un polinalometano y una melamina N-alquilatada o una acrilamida alifática en presencia de un radical libre iniciador de reacción en una solución acuosa que comprende, los reactivos, agua y una pequeña pero eficaz cantidad de un agente emulsificante, y también con (2) una solución acuosa o emulsión de un Compuesto de Fósforo monómero capaz de disolverse en carbonato de sodio acuoso para producir soluciones de THPO y/o un Compuesto de Fósforo derivado conteniendo un grupo nitrilo de alto contenido en nitrógeno y fósforo y calentando el textil así impregnado a una temperatura moderadamente elevada para producir in situ en el textil el polímero Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo.
- 15.
- 20.
- 25.

Los ejemplos siguientes son dados a fines de ulterior ilustración de la invención; todas las partes y porcentajes son por peso.

30.

224890



- En los Ejemplos, las resistencias a la llama de varias telas fueron comparadas por el procedimiento de "prueba a la llama en tira". En este procedimiento una tira de la tela, de alrededor de media pulgada de ancho y alrededor de 3 pulgadas de largo, es sostenida por un extremo de suerte que la tira quede extendida con respecto al azimut vertical con inclinación de algunos grados, entre 0 y 180. Los no sostenidos extremos de tiras son quemados contactándolos a una llama hasta que la tela empiece a arder. Tan pronto como la tela es encendida se retira la llama que sirvió para iniciar el quemado. La inflamabilidad de las telas son comparadas a base de que cuando son así sostenidas y quemadas tienen las telas mucha mayor tendencia a quemarse cuando se extienden estiradas hacia abajo y son quemadas por su parte inferior. Tela celulósica no tratada fallará a 0 grados (esto es, se quemará cuando esté sostenida para extenderse recta hacia arriba y encendida por su parte superior). Una tela muy resistente a la llama pasará a 180° (esto es, no se quemará aun cuando esté sostenida para extenderse recta hacia abajo y encendida por el extremo inferior). Y, una tela relativamente resistente a la llama no fallará excepto en algún grado entre alrededor de 90 y 180 (esto es, cuando esté sostenida para extenderse a lo menos algo hacia abajo de suerte que la llama se propague a lo menos algo hacia arriba). En el caso de las telas que pasan a 180°, anotando los segundos durante los cuales continúan quemándose después de que la llama fué retirada, y las telas mas resistentes a la llama continúan quemándose durante el mínimo número
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

224 890 - 8



ro de segundos.

Ejemplo 1<sup>o</sup>.

Un aducto polimero de un polihalometano y una melamina N-alquenilatada.

5. 10.4 partes de N,N'-dialilmelamina fueron disueltas en 83.0 partes de agua conteniendo 20 partes (37%) de formaldehido, 0,6 partes de alcohol polivinil y 1.2 partes de  $\text{NaHCO}_3$ . La dispersión resultante, que tenía un pH de 8.0, fué calentada y agitada para ayudar a la disolución de la dialilmelamina. Cuando la temperatura alcanzó los 80°C., fueron añadidas 27.0 partes de  $\text{CHBr}_3$ , siendo formada una emulsión. Fueron añadidas 0.6 partes de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como catalizador, con lo que el pH descendió a 7.0, así como fueron añadidas ulteriormente 1.2 partes de  $\text{NaHCO}_3$ . La emulsión fué agitada durante 1 hora, mientras la temperatura fué mantenida a 80-83°C. para dar una emulsión estable, fluida libremente, blanco lechosa, comprendiendo un aducto polimero conteniendo nitrógeno y bromo disperso en un medio acuoso que tiene un pH entre alrededor de 7 y 8.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 2<sup>o</sup>.

Un aducto Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo, producido in situ en un textil y una comparación de sus propiedades a prueba de llama con aquellas de la preparación del Ejemplo 1<sup>o</sup>.

25. Una muestra de 8 oz. asargada fué impregnada con la emulsión preparada en el Ejemplo 1<sup>o</sup>, siendo la humedad recogida 64,2%. La muestra fué secada durante 6 minutos a 100°C., conservada durante 6 minutos a 140°C, lavada en agua y secada, después de lo cual la resina recogida
- 30.

224 890

- 8 N



era un 7.0%. Esta muestra solo pasó los 45° en la prueba a la llama.

5. Otra muestra de 8 oz. asargada fué tratada con una solución acuosa conteniendo 25 partes de la emulsión preparada en el Ejemplo 1° y 75 partes de un reactante THPC formando-resina (comprendiendo 15,7% THPC, 10,0% de metilolmelamina soluble en agua, 10.0% de urea y 3.0% de trietanolamina), siendo la humedad recogida de 66.3%. Después de secada durante 6 minutos a 100°C., conservada durante
10. 6 minutos a 140°C., enjuagada en agua y secada, la resina recogida fué 16.9%. La muestra pasó los 180° en la prueba de tira a la llama y también la prueba compañera.

Ejemplo 3°.

15. Un aducto Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo producido desde una dialilmelamina bromada, THPC y metilolmelamina.

20. Una dialilmelamina bromada fué producida disolviendo 10.3 partes de dialilmelamina en 50 partes de ácido acético glacial añadiendo lentamente una solución de 16 partes de bromo en 50 partes de ácido acético glacial. Al enfriarse la solución resultante se formó un precipitado blanco denso, que se filtró y lavó con acetona. Se produjeron
25. alrededor de 20 partes de una dialilmelamina bromada cristalina que funde por encima de los 230°C. (con descomposición). Fué producida una solución acuosa neutra de la dialilmelamina bromada mediante disolución de 10 partes del compuesto anterior en 20 partes de una solución de formaldehído al 3% acuosa y neutralizada con carbonato de sodio. Una solución impregnante de textil fué preparada mez-
30. clando la antedicha solución de dialilmelamina con una



224890

solución de 38 partes de THPC, 24 partes de una metilolmelamina soluble en agua, 24 partes de ura y 6 partes de trietanolamina en 150 partes de agua.

- Muestras de algodón de 8 oz. asargado y de otro algodón de 8 oz. satén fueron impregnadas con la anterior solución de tratamiento textil, y fueron luego secadas durante 6 minutos a 90°C., conservadas durante 6 minutos a 140°C, lavadas y secadas. Las muestras impregnadas, que contenían 18 y 19% de resina, respectivamente, pasaron la prueba de tira a la llama a 180°C con alrededor de 1 a 2 segundos después de retirada la llama.
- 5.
- 10.

Ejemplo 42.-

Un aducto polímero de un polihalometano y una acrilamida alifática.

15. (a) Producido en disolvente orgánico.

7.1 partes de acrilamida y 27.1 partes de bromoformo fueron disueltas en 100 partes de dioxano y calentadas con agitación a 80°C., después de lo cual fueron añadidas 0.5 partes de peróxido de benzoyl y se continuó el calentamiento y la agitación durante 6 horas a 80-85°C, formándose un precipitado. El precipitado fue filtrado y lavado con acetona para dar 9 partes de un aducto polímero pulverulento blanco seco conteniendo bromo. El aducto resultó insoluble en agua.

20.

25. (b) Producido en una emulsión acuosa.

7.1 partes de acrilamida fueron disueltas en 50 partes de agua conteniendo 0.6 partes de alcohol polivinil, 15.2 partes de bromoformo fueron entonces añadidas con agitación como para formar una emulsión, la cual fue calentada a 70°C. cuando se añadieron 0.6 partes de persulfato

30.

224890



5. de potasio. Se continuó el calentamiento y la agitación durante 1 hora a 60°C., aproximadamente, para dar una solución viscosa que fué derramada en un gran volumen de alcohol con agitación. Se formó una masa filamentosa que se lavó primero con alcohol fresco y después con acetona. Después de secada al vacío durante 4 horas se obtuvieron 9.0 partes de un aducto polímero amorfo.

Ejemplo 5f.

10. Un aducto Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo, producido desde un aducto polímero de un polialometano y una acrilamida alifática.

15. Un producto de adición polímero fué producido en emulsión acuosa por el procedimiento descrito en el Ejemplo 4f (b) usando 7.1 partes de acrilamida, 50 partes de agua, 0.6 partes de alcohol polivinil, 27 partes de bromoformo y 0.6 partes de persulfato de potasio. El producto fué una solución algo viscosa, oscura.

20. Fué preparado un líquido de impregnación textil mezclando 25 partes de la antedicha solución con 75 partes de una solución acuosa de THPC formando-resina (15.7% de THPC, 10% de Resloom MP, 10% de urea y 2.5% de trietanolamina).

25. Una muestra de algodón asargado de 6 oz. fué impregnada con el líquido anterior, mantenida en calor durante alrededor de 6 minutos a 140°C., lavada y secada. La tela, que apareció estar impregnada con un polímero Metilol-Fósforo Nitrilo conteniendo bromo, homogéneo, exhibía una pronunciada resistencia a quemarse.

224 890



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente estadounidense Ser-

5. y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

10. 1a.- Procedimiento para la preparación de aductos polímeros fósforo-metilol nitrilo conteniendo bromo, cuyos aductos sólidos o líquidos contienen fósforo, nitrógeno y bromo en forma de componentes químicamente estables, comprendiendo dicho procedimiento el hacer reaccionar un compuesto conteniendo fósforo, con un compuesto conteniendo nitrógeno y un compuesto conteniendo bromo y continuando la reacción hasta que, substancialmente, todos los reactivos se hayan combinado para formar un polímero homogéneo, en el que el compuesto conteniendo fósforo es un polimetilol derivado de cloruro de fosfonio, óxido de fosfonio o una de sus sales, en el que el compuesto conteniendo nitrógeno tiene un peso molecular de no más que 800 y contiene nitrógeno trivalente y una pluralidad de grupos reactivos que son átomos de hidrógeno y/o grupos metilol agregado cada uno a un átomo de nitrógeno trivalente, y en el que el compuesto conteniendo bromo es un compuesto polifuncional capaz de condensarse con formaldehído y/o metanol esterificante, y contiene bromo agregado
15. al carbono, siendo seleccionados los reactivos de suerte que comprendan por peso a lo menos un 1,0% de fósforo presente en un radical fosfonio y, para cada parte de fósforo,
- 20.
- 25.

224 890 - 8

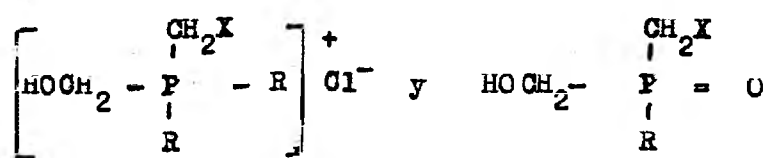


0,5 a 20 partes de nitrógeno en el compuesto que contiene nitrógeno y 0,3 a 15 partes de bromo agregado al carbono, estando el citado 1,0% de fósforo directamente enlazado a dos átomos de nitrógeno y el bromo agregado a un átomo de carbono, siendo susceptible el aducto así obtenido de emulsionarse en solución acuosa con ayuda de un agente favorecedor de la emulsión para impregnar textiles a los que comunica su característica de agente a prueba de llama, una vez dichos textiles secos, mantenidos al calor, lavados y secados.

2º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que se forma primeramente el aducto polímero haciendo reaccionar un compuesto conteniendo un átomo de nitrógeno trivalente y una pluralidad de grupos reactivos, que son átomos de hidrógeno y/o radicales alquénil terminalmente no saturados agregado cada uno a un átomo de nitrógeno trivalente, con un polialohidrocarburo que contiene 1 o 2 átomos de carbono y 2 o mas átomos de halógeno (que son átomos de bromo y/o cloro), y con un aldehído alifático inferior.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, en el que el aldehído alifático inferior es formaldehído.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que el compuesto conteniendo fósforo tiene radicales metilol y halometilol agregados al mismo átomo de fósforo, de la fórmula



donde R es un grupo metilol o halometilol y donde X es

224890



un átomo de bromo, cloro o yodo.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, en el que a lo menos 2 grupos metilo están agregados al mismo átomo de fósforo.

5. 6ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 4ª o 5ª, en el que X es bromo.

7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que la preparación de un compuesto de fósforo y halógeno como contenidos en él comprende la halogenación parcial de un cloruro de fosfonio (hidroximetil) tetraquis, u otra sal, o un óxido de fosfina (hidroximetil) tris, con un agente halogenante.

10. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que un aducto polimero formado según las reivindicaciones 2ª o 3ª es, después de ser así formado, reaccionado con el compuesto de fósforo.

20. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que un compuesto de fósforo de acuerdo con lo reivindicado en las 4ª a 6ª, es primeramente formado y reaccionado después con el compuesto de nitrógeno.

10ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª y 8ª y 9ª, en el que el compuesto conteniendo nitrógeno es melamina o un derivado de melamina.

25. 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 10ª, en el que el compuesto conteniendo nitrógeno es di-alilmelamina.

12ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª u 8ª y 9ª, en el que el compuesto conteniendo nitrógeno es acrilamida o un derivado de acrilamida.

30. 13ª.- Procedimiento, según una de las reivindicacio-

224 890-8 NO



nes 1ª a 3ª u 8ª a 12ª, en el que el compuesto conteniendo halógeno es bromoformo.

14ª.- Procedimiento para la preparación de aductos polímeros fósforo-metilol nitrilo conteniendo bromo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 8 de Noviembre de 1955.

ALBRIGHT & WILSON LIMITED.

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES  
P. P.