

372499



372499

PATENTE DE INVENCION

Case 15-3002/69

1050/Dr. Po/HI

Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 0 8</u>
SUBCLASE <u>f</u>

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS QUE CONTIENEN FOSFORO Y NITROGENO.

Solicitante: SANDOZ, A.G., entidad suiza, residente en Basilea, Suiza.

La preparacion de polimeros de cloruro de fosforonitrilo y di- o trifenoles aromaticos ya se conoce por las patentes francesas n^o 1.281.571 y 1.508.933 y las patentes USA n^o 2.366.773, 3.121.704, 3.299.001 y 3.313.774. Se conocen reacciones correspondientes con diaminas alifaticas (patente alemana n^o 1.143.027), diaminas aromaticas (patente

372499

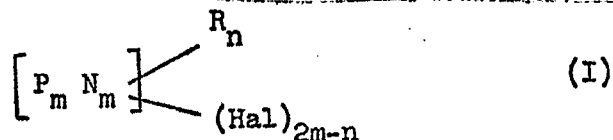
372499



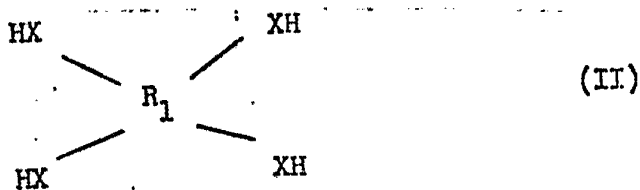
británicos nº 1.047.052) y glicoles (J.Org.Chem.31 (1956) pág. 2004). Los productos de reacción del cloruro de fosforonitrilo con los compuestos hidroxilo y amino bifuncionales tienen tendencia a reticular debido a la elevada funcionalidad del cloruro de fosforonitrilo y se obtienen, por lo tanto, como

5. gelatinos insolubles. Los productos aún solubles se describen como sustancias de peso molecular bastante bajo, en parte como aceites. En especial se describen los productos de reacción de los glicoles y del cloruro de fosforonitrilo como insolubles.

10. Se ha descubierto ahora que se obtienen polímeros sólidos y aún de buena solubilidad, conteniendo fósforo y nitrógeno, si 1 Mol de un haluro de fosforonitrilo de fórmula



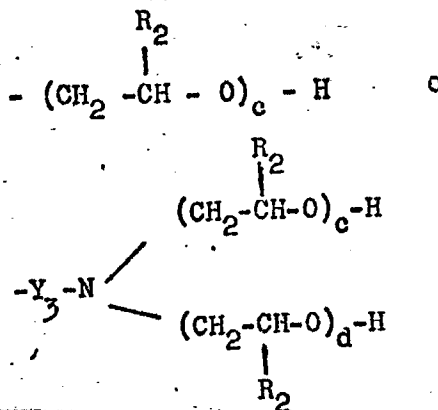
- en la que R significa un resto orgánico, Hal significa cloro, bromo o fluor, m represente un número entero de 3 hasta 12 y n represente un número de 0 hasta m, y donde $2m-n$ asciende como mínimo a 4, Hal y R están enlazados a átomos de fósforo y como mínimo 2 átomos de halógeno están enlazados con el mismo átomo de fósforo, se hace reaccionar con $\frac{m}{4}$ hasta $\frac{m}{2}$ Moles de un
20. compuesto de fórmula




372499



donde R₂ significa hidrógeno o alquilo de bajo peso molecular, Z significa un resto hidrocarburo conteniendo en caso dado heteroátomos o un resto de fórmula



Y₃ significa  o -alquilen-,

5.

v es un enlace directo, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, $\frac{1}{\text{P}}$ 6
0

un puente hidrocarburo de cadena recta o ramificada, saturado o sin saturar, en caso dado sustituido, con 1 hasta 6 átomos de carbono que se encuentren entre los núcleos bencénicos y

10.

a, b, c y d representen números enteros de 1 hasta 10, y el "alquilen" contiene 2 hasta 18, preferentemente 2 hasta 6, átomos de carbono, es de cadena recta o ramificada, saturado o sin saturar, sustituido o sin sustituir y pudiendo llevar 3. sustituyentes los núcleos bencénicos.

15.

La formación de polímeros sólidos y aún de buena solubilidad mediante reacción de los compuestos de fosforocitrilo descritos con los compuestos hidroxil y aminos bi-, tri- ó tetrafuncionales descritos de fórmulas (II) y (III) fué sorprendente y se puede explicar por el desarrollo

20.

de unidades de estructura espirocíclicas. Por esta razón, a pesar de la funcionalidad más elevada de los participantes en la reacción se forman de preferencia polímeros con estruc

372499



tura de cadens lineal. Los derivados del cloruro de fosforonitrilo con estructura espirocíclica se conocen de la serie de bajo peso molecular, por ejemplo, los productos de reacción de cloruro de fosforonitrilo con pirocatequina (véase la patente americana nº 3.294.872).

5. Como haluros de fosforonitrilo de fórmula (I) entran en consideración, por ejemplo, los productos de reacción de haluros amónicos con los pentahaluros de fósforo, preferentemente de NH_4Cl con PCl_5 . Por lo general se pueden emplear directamente las mezclas que se obtienen o las fracciones que se ais-

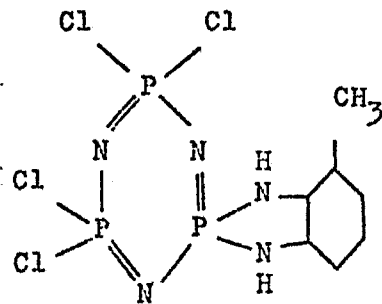
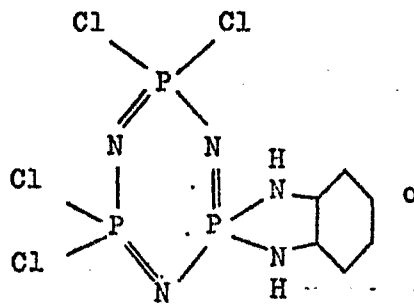
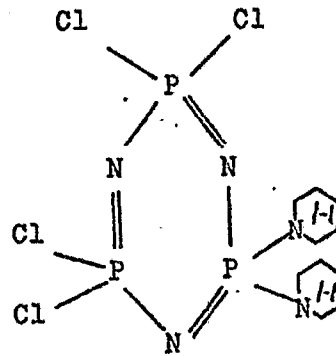
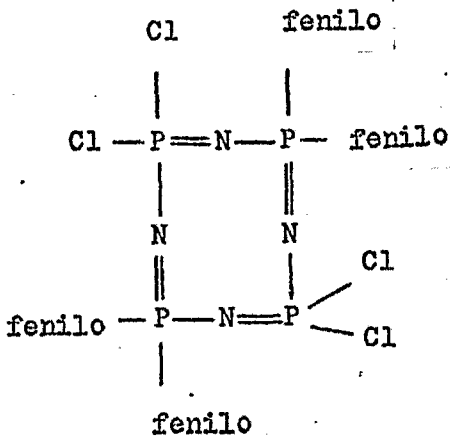
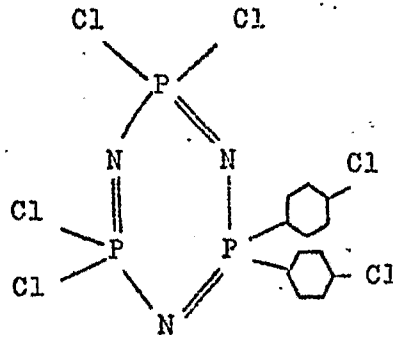
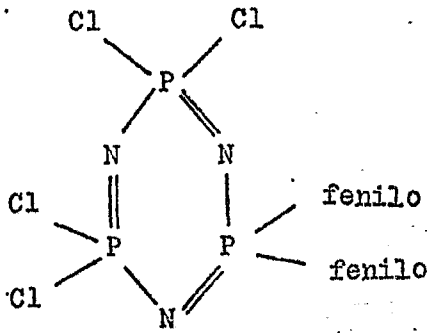
10. len de ellas, por ejemplo, $(P_3N_3Cl_6)$, $(P_4N_4Cl_8)$ ó $(P_xN_xCl_{2x})$, donde x es mayor que 4 (véase la patente francesa nº 1.281.571, página 1). Una mezcla adecuada contiene, por ejemplo, un 60 - 70 % de $(P_3N_3Cl_6)$, un 10 - 15 % de $(P_4N_4Cl_8)$ y como resto una mezcla de $(P_xN_xCl_{2x})$ con x = 5 hasta 12.

15. El resto orgánico R es, por ejemplo, un resto hidrocarburo de la serie alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, en caso dado sustituido, enlazado al átomo de fósforo, en caso dado, a través de un heteroátomo, tal como oxígeno,

20. azufre o, preferentemente, nitrógeno. El resto R es preferentemente un resto aromático de la serie bencénica, por ejemplo, fenilo, clorofenilo, un resto heterocíclico, por ejemplo, un resto piperidínico enlazado a través del átomo de nitrógeno ó

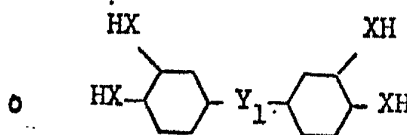
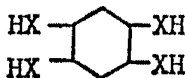
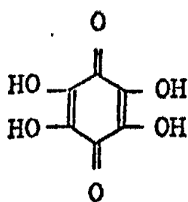
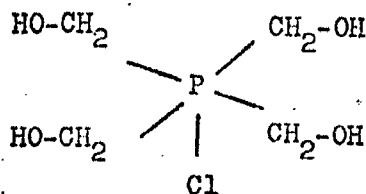
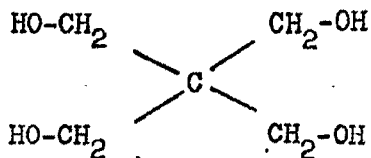
25. dos R adyacentes forman juntos con P un resto benzofosfodiazol. Como ejemplos se pueden mencionar los compuestos de las fórmulas

372499

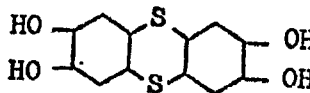
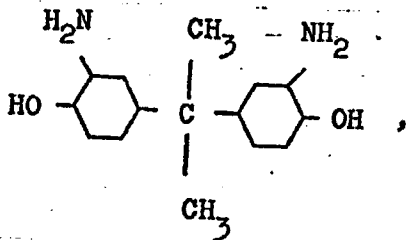


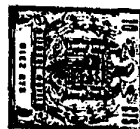
Compuestos dignos de mención de fórmula (II) son, por ejemplo:

-7372499



- donde XH significa cada vez $-\text{OH}$ ó $-\text{NH}_2$, pero que en una molécula no necesita tener el mismo significado, e Y_1 tiene el significado arriba indicado, por ejemplo, 1,2,4,5-tetrahidrobenceno, 1,2,4,5-tetraaminobenceno, 2,5-diamino-1,4-dihidroxibenceno, 4,4'-diamino-3,3'-dihidroxibenceno, -1,1'-difenilóxido, -1,1'-difenilsulfuro, -1,1'-difenilsulfono, -1,1'-difenilmetano, 3,3',4,4'-tetraamino-1,1'-difenilo, -1,1'-difenilóxido, -1,1'-difenilsulfono, -1,1'-difenilmetano, 3,3'-diamino-4,4'-dihidroxibenceno, -1,1'-difenilóxido, -1,1'-difenilsulfuro, -1,1'-difenilsulfono, -1,1'-difenilmetano ó también los compuestos de fórmulas





372499

- El sustituyente Z en la fórmula (III), cuando significa un resto hidrocarburo, es, por ejemplo, un resto alifático, en caso dado sustituido, con 1 hasta 22 átomos de carbono (metilo, etilo, isopropilo, n-butilo, n-amilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n,tetradecilo, cetilo, estearilo, araquinilo, behenilo, sec.octilo, 2-etilhexilo, oxo-nonilo, oxo-decilo, oleilo, bencilo, feniletilo), un resto cicloalifático (ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, ciclooctilo) ó resto aromático, en caso dado sustituido (fenilo, 2-, 3- ó 4-metilfenilo, 3- ó 4-clorofenilo, 4-fluorfenilo, 4-bromofenilo, 2,4- ó 2,5-diclorofenilo, 2- ó 4-metoxi- ó -etoxifenilo, 4-etilfenilo, 2,4- ó 2,5-dimetilfenilo, neftilo-1 ó neftilo-2). En los compuestos de fórmula (III), donde Z significa un resto hidrocarburo, asciende la suma Σb ventajosamente a 2 hasta 8.
- El resto Y_3 se deriva de los siguientes diaminas, por ejemplo:
- 4,4'-diamino-1,1'-difenilo, 4,4'-diamino-2,2'- ó -3,3'-dimetil-, -dimetoxi- ó -dietoxi- ó -dicloro-1,1'-difenilo, 4,4'-diamino-1,1'-difeniléter, 4,4'-diamino-1,1'-difenilsulfuro, 4,4'-diamino-1,1'-difenilmetano, 1,1'-di-(4'-aminofenil)-etano, 2,2-di-(4'-aminofenil)-propeno, ciclohexil-, fenil-, 2-clorofenil- ó 4-clorofenil-di-(4'-aminofenil)-metano, 1,2-di-(4'-aminofenil)-etano, 1,4-di-(4'-aminofenil)-butano, 1,6-di-(4'-aminofenil)-hexano, 1,3- ó 1,4-diaminobenceno, 1,3-diamino-4-metil- ó -4-clorobenceno, 1,4-diamino-2-clorobenceno, 1,2-diaminoetano, 1,2- ó 1,3-diaminopropeno, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,10-diaminododeceno, 1,12-diaminododeceno, 1,18-diamino-octadeceno.

372499



Compuestos dignos de mención de fórmula (III) son, por ejemplo, N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-fenil-, N-4-metilfenil-, N-ciclohexil-, N-bencil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina, tris-(2'-hidroxietil)-amina, N,N-bis-(2'-hidroxipropil)-N-2'-hidroxietilamina, bis- γ -N,N-di-(2'-hidroxietil)- δ -(2'-hidroxipropil)-aminofenil γ -metano, 1,2-bis- γ -N,N-di-(2'-hidroxietil)- δ -(2'-hidroxipropil)-aminofenil γ -etano, 1,2-bis- γ -di-(2'-hidroxietil)- δ -(2'-hidroxipropil)-amino γ -etano δ -propeno, 4,4'-bis- γ -di-(2'-hidroxietil)-amino γ -1,1'-difenilo, 1,4-bis- γ -di-(2'-hidroxietil)-amino γ -benceno así como los productos de condensación de óxidos de etileno o de propileno o los compuestos antes mencionados, ascendiendo la suma a+b+c+d ventajosamente a

4 - 16.

15. La reacción de los haluros del fosforonitrilo de fórmula (I) con los compuestos de fórmulas (II) & (III) se puede realizar en presencia o bajo ausencia de disolventes o bien diluyentes o de catalizadores y en un amplio margen de temperaturas.

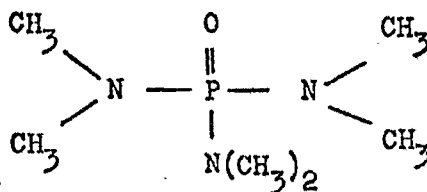
20. Como disolventes o bien diluyentes entran solamente en consideración los disolventes y diluyentes indiferentes con relación a los participantes en la reacción, preferentemente aquellos que disuelven como mínimo uno de los participantes en la reacción, por ejemplo, de la serie de los hidrocarburos, preferentemente los hidrocarburos aromáticos, en caso dado clorados o nitrados, por ejemplo, de la serie bencénica, además los éteres, tales como el dietiléter, el di-isopropiléter, el metilbutiléter, el dioxano, furano, tetrahidroaurano, anisol, fe-

25.

372499



- netol, las aminas terciarias, tales como la piridina, las picolinas, la quinolina, el dimetil- ó dietilaminobenceno, la N-metil- ó N-etil-piperidina, la N-metil- ó N-etil-morfolina, las amidas, tales como la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la
5. tetrametilúrea, los sulfóxidos y los sulfones, tales como el sulfóxido dimetílico, el tetrametilsulfonoesí como disolvente fosforo-orgánico la triamida del ácido hexametilfosfórico de fórmula



10. Como catalizadores son adecuados, por ejemplo, las aminas terciarias mencionadas, por ejemplo, la piridina y la trietilamina.

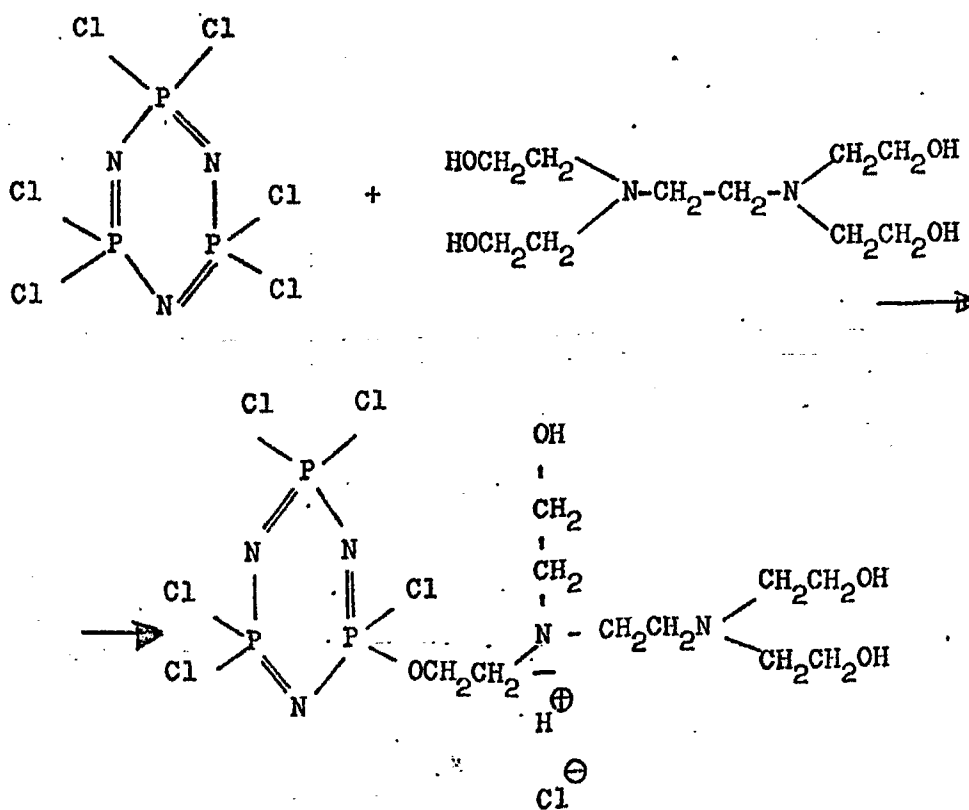
- La temperatura puede variar entre amplios límites, por ejemplo, entre -50° y $+200^{\circ}\text{C}$. A temperaturas bajas disminuye la capacidad de reacción de los participantes en la reacción y también la solubilidad está bastante limitada, de manera que
15. en la práctica generalmente no se trabaja a una temperatura inferior a unos -20°C , y si es posible se realiza la reacción a una temperatura cómodamente de mantener, por ejemplo, -10° hasta 0° como límite inferior. Por otra parte es, a temperaturas altas, la velocidad de reacción demasiado grande para permitir
20. un buen control de la reacción, razón por la que se habrán de emplear temperaturas de 100°C hasta 200°C más bien para completar la reacción cuando los participantes en la reacción sean

372499



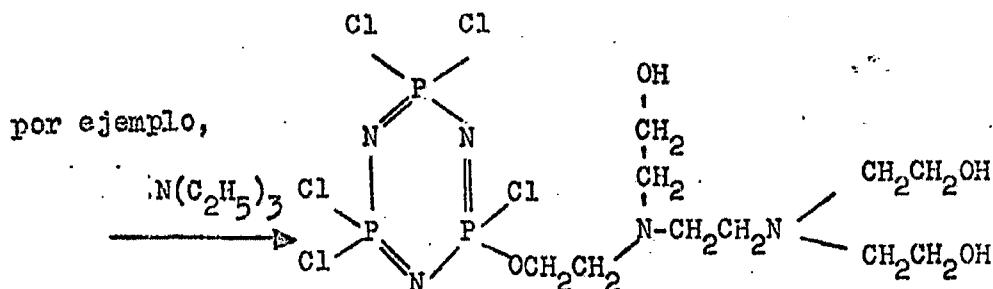
lentos. Manteniendo constante la temperatura se puede controlar mejor la reacción, obteniéndose así productos reproducibles y unitarios. Para mantener constante la temperatura se puede emplear un disolvente que hierve a la temperatura de reacción. Se de preferencia a las temperaturas de unos -10° hasta 100°C y especialmente de 0° hasta 60°C .

La reacción se desarrolla supuestamente por etapas bajo formación de enlaces P-O-C, por ejemplo





o en presencia de una base terciaria:

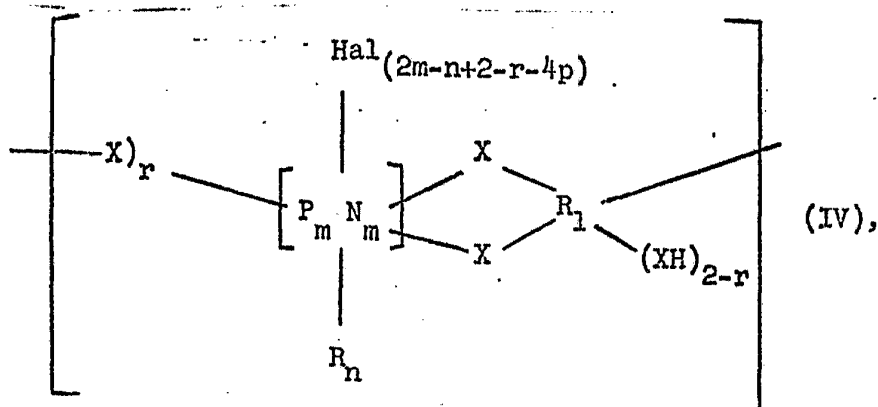


Mediante ulteriores etapas de reacción similares se forman productos de condensación oligómeros y polímeros.

5. Cuando ha terminado la reacción se puede precipitar el producto de reacción, por ejemplo, por dilución con un agente adecuado, preferentemente con un alcohol, tal como metanol, etanol, isopropanol, o con otro disolvente orgánico, tal como acetona ó cloroformo, después aspirar y secar.

10. Se obtienen productos especialmente valiosos si 1 Mol de un haluro de fosfonitrilo, preferentemente un cloruro de fosfonitrilo de fórmula $P_m N_m Cl_{2m}$ se hace reaccionar con 0,75 hasta 1,5 Mol de un compuesto de fórmula (II) ó (III).

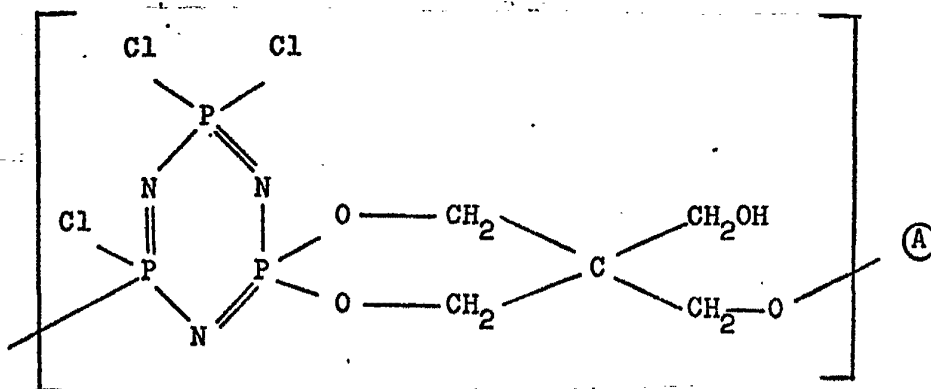
15. Los polímeros obtenidos por reacción de los haluros del fosfonitrilo de fórmula (I) con los compuestos de fórmula (II) contienen probablemente unidades estructurales de fórmula





donde p tiene un valor de $\frac{m}{4}$ hasta $\frac{m}{2}$ y r significa 1 ó 2, R, X y Hal estén enlazados con átomos de fósforo y m y n tienen los significados arriba indicados.

5. Mediante el empleo de un exceso en haluro de fosfocitrilo se forman productos que, debido a su contenido en átomos de halógeno libres aún pueden realizar posteriores reacciones. Mediante una interrupción prematura de la reacción se forman productos solubles que aún contienen átomos de halógeno así como grupos hidroxilo o amino y, por lo tanto, aún están capacitados para posteriores reacciones (véase la siguiente fórmula (A)).
- 10.



- Mediante reacción con amoníaco, aminas primarias o secundarias se pueden reaccionar los átomos de halógeno restantes. Como aminas entren en consideración, por ejemplo, las aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas,
15. primarias o secundarias, tales como la metilamina, etilamina, alilamina, dimetilamina, etilenimina, anilina, ciclohexilamina,

372499



- morfolino, piperidina, etc. La reacción con amoníaco se puede efectuar o bien por introducción de los productos de condensación en amoníaco líquido, por introducción de amoníaco gaseoso o través de una suspensión en un medio adecuado, por ejemplo, en agua o en un alcohol, tal como metanol o etanol, o por una solución, por ejemplo, en una amida, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, hexametilfosfortriamida, en un sulfóxido o sulfon, o cuando el producto es soluble en agua, en agua, o mediante introducción de los productos de condensación en una solución alcohólica-amoniaca en un amplio límite de temperaturas (-100° hasta $+100^{\circ}\text{C}$, preferentemente -33° hasta $+30^{\circ}\text{C}$),
- 5.
- 10.

Los productos reaccionados con amoníaco se pueden condensar en una ulterior reacción o continuación, con óxido de etileno u óxido de propileno.

15. Los productos obtenidos sirven como agentes contra la ignición para textiles, materiales sintéticos y resinas sintéticas.

En los ejemplos siguientes signifíquen las partes partes en peso y los porcentajes son porcentos en peso.

20. Las temperaturas se indican en grados centígrados.

Ejemplo 1

11,6 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos de la composición aproximada 60 - 70 % $(\text{PNCl}_2)_3$, 10 - 15 % $(\text{PNCl}_2)_4$ y el resto $(\text{PNCl}_2)_{5-12}$ se disuelven en 40

372499



- partes de piridina y se mezcla con 4,53 partes de pentacitrito. La mezcla se agita y durante el comienzo se mantiene, por enfriamiento exterior, a 20°. Después de 5 horas se vierte la mezcla de reacción, bajo agitación, en 200 partes de metanol frío como el hielo, el producto precipitado se separa por filtración, se lava con metanol y se seca. El polímero incoloro se disuelve a temperatura ambiente en dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, piridina, dioxano y tetrahidrofurano. Es insoluble en agua, alcoholes, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos clorados o acetona. Hasta una temperatura de unos 260° no se presenta ni decoloramiento ni reblandecimiento o fusión. A 25° muestra el producto una viscosidad de solución de $[\eta]$ sp/c = 0,0146 (L/g) medida en dimetilformamida (c = 5 g/L). El producto tiene propiedades filmógenas.

15. Ejemplo 2

- Se trabaje en la forma indicada en el ejemplo 1, se emplea, sin embargo, un tiempo de reacción de 7 horas. El producto incoloro, aislado en igual forma, es insoluble en agua y en disolventes orgánicos, pero se esponja en dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dioxano y tetrahidrofurano y muestra propiedades formadoras de película. Hasta temperaturas de 260° no sufre ni descomposición ni reblandecimiento.

Ejemplo 3

- 11,6 partes de cloruro de fosforocitrilo trimero (PNCl₂)₃ se disuelven en 40 partes de piridina y se mezcla con 4,53 partes de pentacitrito. Se trabaje en la forma indicada en el ejemplo 1. El polímero incoloro se disuelve en los disol-



372499

ventes indicados en el ejemplo 1. A 25° muestra el producto una viscosidad de solución de $[\eta]_{sp/c} = 0,019$ (L/g) medido en dimetilformamida (c = 5 g/L). Muestra propiedades filmógenas.

Ejemplo 4

5. 31,5 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos de la composición aproximada 60 - 70 % de $(\text{PNCl}_2)_3$, 10 - 15 % de $(\text{PNCl}_2)_4$ y el % restante $(\text{PNCl}_2)_{5-12}$, disueltos en 50 partes de hexametilfosfortriamida se gotean rápidamente, a 20°, a una solución de 17,5 partes de cloruro tetraquis-(hidroximetil)fosfónico en 60 partes de hexametilfosfortriamida. La mezcla se agita y a 20° se mezcla con 50 partes de piridina. A continuación se mantiene la mezcla de reacción durante 8 horas a 50 - 60°. El producto de reacción se recoge con metanol y se precipita con acetona. El producto incoloro es soluble en dimetilsulfóxido, alcoholes y agua, pero insoluble en todos los demás disolventes mencionados en el ejemplo 1.
- 10.
- 15.

Ejemplo 5

20. A 17,4 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos de la composición aproximada 60 - 70 % de $(\text{PNCl}_2)_3$, 10 - 15 % de $(\text{PNCl}_2)_4$ y el resto de $(\text{PNCl}_2)_{5-12}$, disueltos en 100 partes de piridina, se gotea a 20°, bajo agitación, una solución de 10,9 partes de 3,3',4,4'-tetrahidroxi-1,1'-

372499



difenilo en 100 partes de piridina. La mezcla de reacción se agita a continuación aún durante 6 horas a temperatura ambiente y se elabora como en el ejemplo 1. El producto de reacción es soluble en dimetilformamida y dimetilsulfóxido, pero insoluble en agua y en alcoholes. Hasta temperaturas de 280° no se presenta ni descoloramiento, ni reblandecimiento o fusión.

Ejemplo 6

A 17,4 partes de una mezcla de cloruros de fosfocitrilo cíclicos (véase el ejemplo 5), disueltos en 40 partes de hexametilfosfortriamida se gotea a 20°, bajo agitación, una solución de 16,2 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dihidroxi-1,1'-difenilo en 100 partes de una mezcla de hexametilfosfortriamida/ piridina (1:1). La mezcla de reacción se mantiene después durante 18 horas a temperatura ambiente y durante 9 horas a 50°. La solución inicialmente amarillada se tiñe en el transcurso de la reacción rojo púrpura. El producto de reacción se precipita con agua, se separa por filtración, se lava con agua y acetona y se seca. El producto muestra una zona de reblandecimiento de 200 - 210°. Se disuelve parcialmente en hexametilfosfortriamida y dimetilsulfóxido, pero es insoluble en agua y en alcoholes.

Se obtienen productos muy similares, insolubles en agua si el 4,4'-diamino-3,3'-dihidroxi-1,1'-difenilo se sustituye por 4,4'-diamino-3,3'-dihidroxi-1,1'-difenilóxido ó -1,1'-difenilsulfono ó por 3,3'-diamino-4,4'-dihidroxi-1,1'-difenilóxido, -1,1'-difenilsulfono ó -1,1'-difenilmetano ó 2,2-bis-(3'-amino-4'-hidroxifenil)-propano.



372499

Ejemplo 7

5. En 100 partes de una solución al 10 % del polímero representado en el ejemplo 1 en dimetilformamida se introducen lentamente 3 partes de amoniaco gaseoso. La temperatura de reacción se mantiene mediante debil enfriamiento exterior en 20 hasta 30°. Terminada la adición del amoniaco se mantiene la mezcla de reacción aún durante 2 horas a temperatura ambiente, a continuación se diluye con metanol, el producto de reacción precipitado se aspira, se lava con metanol y se seca. El producto se disuelve en agua y dimetilsulfóxido, pero es insoluble en otros disolventes orgánicos.

10.

Ejemplo 8

15. 37 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos de la composición aproximada 60 - 70 % de $(\text{PNCl}_2)_3$, 10 - 15 % de $(\text{PNCl}_2)_4$ y el % restante $(\text{PNCl}_2)_{5-12}$ se disuelven en 100 partes de dimetilformamida y bajo enfriamiento exterior se mezcla a 20° con una solución de 25 partes de 1,2-bis-(di-(2'-hidroxietil)-amino)-etano en 100 partes de dimetilformamida. Terminada la adición se agregan, asimismo a 20°, 27 partes de trietilamina. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, después se deja reposar aún durante 3

20. días a temperatura ambiente y después se mezcla con 200 partes de etanol. El precipitado obtenido se separa por filtración, se lava con alcohol y se seca. El producto teñido debilmente amarillento es soluble en agua y se puede volver a precipitar con

372499



etanol de la solución acuosa. Además se disuelve en dietilsulfóxido, es por el contrario insoluble en alcoholes, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres, éteres de anillo y acetona. El producto es fuertemente higroscópico.

5. Ejemplo 9

10. 10 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos (véase el ejemplo 8) en 30 partes de dimetilformamida se mezclan bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8 con una solución de 16 partes de un producto de condensación de 7,2 Moles de óxido de etileno con 1 Mol de 1,2-bis-(2'-hidroxi-etil)-amino7-etano en 30 partes de dimetilformamida. A continuación se agregan 7,5 partes de trietilemina y la mezcla de reacción se agita primeramente durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se deja reposar durante 3 días. Después
15. se mezcla la mezcla con 100 partes de acetona, el producto precipitado se separa por filtración, se lava con acetona, se disuelve en poco metanol, se filtra y se vuelve a precipitar con acetona. El producto de reacción teñido ligeramente amarillento es soluble en agua, alcoholes y cloroformo, pero insoluble
20. en éteres, hidrocarburos aromáticos y alifáticos así como en acetona.

25. Se obtienen productos similares si el producto de condensación de 7,2 Mol de óxido etilénico con 1 Mol de 1,2-bis-(2'-hidroxietil)-amino7-etano se sustituye por la cantidad equivalente de los productos de condensación de 4 o bien 12 Mol de óxido etilénico con 1 Mol de 1,2-bis-(2'-hidroxi-etil)-amino7-etano, con 1 Mol de 1,4-bis-(2'-hidroxi-



etil)-amino]-butano o con 1 Mol de 1,6-bis-[di-(2'-hidroxietil)-amino]-hexano.

Ejemplo 10

- 34,8 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos (véase el ejemplo 8) en 100 partes de dimetilformamida se mezclan bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8 con una solución de 15 partes de trietanolamina en 100 partes de dimetilformamida. A continuación se agregan 20 partes de trietilamina y la mezcla de reacción se agita durante 16 horas a 20°.
10. A continuación se agrega metanol, el precipitado se separa por filtración, se lava con metanol y se seca. El producto obtenido se disuelve muy bien en agua.

Ejemplo 11

- 50 partes del producto de reacción obtenido en el ejemplo 8 se suspenden en 200 partes de etanol. A lo más a 20° se introducen lentamente 10 partes de amoníaco gaseoso. A continuación se separa por filtración el producto de reacción, se lava con etanol y se seca. Representa un polvo blanco de muy buena solubilidad en agua y etilenglicol, que en metanol y etanol es de difícil solubilidad y no se disuelve en otros disolventes (en hidrocarburos, en caso dado halogenados, tales como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, en acetona, dimetilformamida, dimetilsulfóxido):
- 20.

Ejemplo 12

25. 11,6 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos (véase el ejemplo 8) en 25 partes de dimetil-



- formamida se mezclan bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8 con una solución de 9,6 partes de 1,2-bis-[di-(2'-hidroxipropil)-amino]-etano en 25 partes de dimetilformamida. A continuación se agregan 10 partes de trietilamina y se agita a temperatura ambiente durante 28 horas. El producto se precipita con acetona, se separa por filtración y se lava con cloroformo. Se disuelve muy bien en agua.

Ejemplo 13

- 11,6 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos (véase el ejemplo 8) en 25 partes de dimetilformamida se mezclan bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8 con una solución de 7,5 partes de 1,3-bis-[di-(2'-hidroxietil)-amino]-propeno en 25 partes de dimetilformamida. A continuación se agregan 10 partes de trietilamina y se agita durante 2 días a temperatura ambiente. El producto se suspende en cloroformo, se separa por filtración y se seca. Se disuelve muy bien en agua.

Ejemplo 14

- 7 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos (véase el ejemplo 8) en 20 partes de dimetilformamida se mezclan bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8 con una solución de 4,7 partes de N,N-bis-(2'-hidroxipropil)-N-2"-hidroxietilamina en 20 partes de dimetilformamida. A continuación se agregan 8 partes de trietilamina y se agita durante 2 días a temperatura ambiente. Después de agregar cloroformo se



separa el producto por filtración y se seca. Se disuelve muy bien en agua.

Ejemplo 15

5. 5,8 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos (véase el ejemplo 8) en 10 partes de dimetilformamida se mezclan bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8 con una solución de 4,5 partes de N-etil-N,N-di-(2'-hidroxi-etil)-amina en 5 partes de dimetilformamida. A continuación se agregan 7 partes de trietilamina y se agita durante 2 días a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se precipita con cloroformo y se separa por filtración. Se disuelve muy bien en agua.

Ejemplo 16

15. 11,6 partes de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos (véase el ejemplo 8) en 10 partes de dimetilformamida se mezclan bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 8 con una solución de 12 partes de N-fenil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina en 15 partes de dimetilformamida. A continuación se agregan 14 partes de trietilamina y se agita durante 2 días a temperatura ambiente. El producto se puede precipitar con dietiléter. Se disuelve bien en agua, alcoholes y cloroformo.
20. Mediante tratamiento de los productos obtenidos en los ejemplos 12 hasta 16 con amoníaco según el procedimiento descrito en el ejemplo 11 se obtienen productos de buena solubilidad en agua.



que son muy adecuados como agentes protectores contra la ignición.

Ejemplo 17

5. Una solución acuosa al 10 % del polímero descrito en el ejemplo 4 se foudarda sobre cretona de algodón (aprox. 125 g/m²) (recepción de flota aproximadamente un 70 %) y durante 10 minutos se seca a 100°. Después de aclimatar durante 24 horas en clima normal el tejido es ininflamable según DIN 53 906 (tamaño de probeta 95 x 260 mm, duración del encendido 6 segundos).
10. El tacto y el grado de blancura del tejido aprestado está casi invariable.

Ejemplo 18

15. Con una solución al 15 % del producto obtenido en el ejemplo 11 en agua se apresta antiinflamable la cretona de algodón en la manera descrita en el ejemplo 17. El tejido así aprestado es ininflamable (según DIN 53 906) y no muestra ninguna variación práctica con relación a un material sin aprestar en lo que se refiere al tacto y grado de blancura.
20. La disminución en la resistencia a la rotura asciende solamente a un 14 %.

Ejemplo 19

25. Se obtiene un buen agente protector contra la ignición si en el ejemplo 13, en lugar de 1,3-bis- $\sqrt{\text{di}}$ -(2'-hidroxietil)-amino- $\sqrt{\text{propeno}}$ se emplea la misma cantidad de 1,2-bis- $\sqrt{\text{di}}$ -(2'-hidroxietil)-amino- $\sqrt{\text{propeno}}$.



372499

Ejemplo 20

- Agentes protectores contra la ignición con un efecto igual de bueno como el del ejemplo 15 se obtienen si las 4,5 partes de N-etil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina allí empleadas se sustituyen por 4,1 partes de N-metil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina, 5,0 partes de N-n-propil- ó N-isopropil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina, 5,5 partes de N-iso-butil- ó N-n-butil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina ó 6,4 partes de N-n-hexil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina.

10. Ejemplo 21

- Se trabaje en la forma indicada en el ejemplo 16, pero se emplee, sin embargo, la cantidad equivalente de los siguientes compuestos: N-bencil-, N-feniletil-, N-ciclohexil-, N-4-metilciclohexil-, N-3-metilfenil-, N-4-metilfenil-, N-4-metoxifenil-, N-2,4-dimetilfenil-, N-2,5-dimetilfenil- ó N-4-fluorfenil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina, el producto de condensación de 2 Mol de óxido etilénico con N-3-clorofenil- ó N-4-clorofenil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina, el producto de condensación de 3 ó 4 Mol de óxido etilénico con N-4-bromofenil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina o el producto de condensación de 4 ó 6 Mol de óxido etilénico con N-2,5-diclorofenil-N,N-di-(2'-hidroxietil)-amina. Los compuestos así obtenidos son eficaces agentes protectores contra la ignición para textiles.

372499

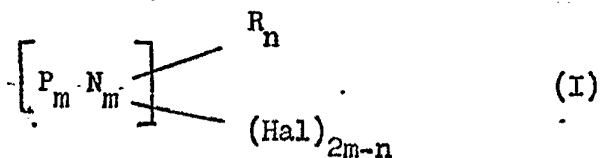


NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no

- 5. alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de Patentes presentadas en Suiza con los números y fechas siguientes: 15452/68 de 16 de octubre de 1.968, y 7878/69 de 23 de mayo de 1.969, accigiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS QUE CONTIENEN FOSFORO Y NITROGENO; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

- 15. 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros que contienen fósforo y nitrógeno, caracterizado porque 1 Mol de un haluro de fosforonitrilo de fórmula

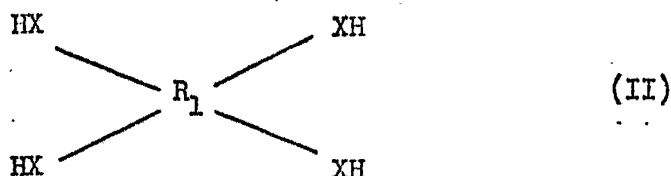


- 20. en la que R significa un resto orgánico, Hal significa cloro, bromo o fluor, m representa un número entero de 3



hasta 12 y n representa un número de 0 hasta m, 2m-n asciende como mínimo a 4, Hal y R estén enlazados a átomos de fósforo y como mínimo 2 átomos de halógeno estén enlazados con el mismo átomo de fósforo, se hace reaccionar con $\frac{m}{4}$ hasta $\frac{m}{2}$

5. Moles de un compuesto de fórmula



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de un cloruro de fosforonitrilo de fórmula $\text{P}_m\text{N}_m\text{Cl}_{2m}$, donde m significa un número entero de 3 - 12, se hace reaccionar con $\frac{m}{4}$ hasta $\frac{m}{2}$ Moles de pentaeritrita.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos de composición aproximada 60-70% de $(\text{PNCl}_2)_3$, 10-15% de $(\text{PNCl}_2)_4$ y el resto de $(\text{PNCl}_2)_{5-12}$ se hace reaccionar con 0,75 - 1,50 Moles de pentaeritrita.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de cloruro de fosforonitrilo trimero de fórmula $(\text{PNCl}_2)_3$ se hace reaccionar con 0,75 - 1,50 Moles de pentaeritrita.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de cloruro de fosforonitrilo de fórmula



$P_m N_m Cl_{2m}$, donde m significa un número entero de 3 - 12, se hace reaccionar con $\frac{m}{4}$ hasta $\frac{m}{2}$ Moles de cloruro tetraquis(hidroxi metil)fosfónico.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos de composición aproximada 60 - 70% de $(PNCl_2)_3$, 10 - 15% de $(PNCl_2)_4$ y el resto de $(PNCl_2)_{5-12}$ se hace reaccionar con 0,75 - 1,50 Moles de cloruro tetraquis(hidroxi metil)fosfónico.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de cloruro de fosforonitrilo trimero de fórmula $(PNCl_2)_3$ se hace reaccionar con 0,75 - 1,50 Moles de cloruro tetraquis(hidroxi metil)fosfónico.

15. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 2-6, caracterizado porque los productos de reacción polímeros se tratan ulteriormente con amoniaco.

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de un cloruro de fosforonitrilo de fórmula $P_m N_m Cl_{2m}$, donde m significa un número entero de 3 hasta 12, se hace reaccionar con $\frac{m}{4}$ hasta $\frac{m}{2}$ Moles de 1,2-bis-(di-(hidroxi etil)-amino)-etano.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de una mezcla de cloruros de fosforonitrilo cíclicos de composición aproximada 60 - 70 % de $(PNCl_2)_3$, 10-15% de $(PNCl_2)_4$ y el resto de $(PNCl_2)_{5-12}$ se hace reaccionar con 0,75 hasta 1,5 Moles de 1,2-bis-



-[di-(hidroxietil)-amino]-etano.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de cloruro de fosfonitrilo trimero $P_3N_3Cl_6$ se hace reaccionar con 0,75 hasta 1,5 Moles de 1,2-bis-[di-(hidroxietil)-amino]-etano.

5.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de un cloruro de fosfonitrilo de fórmula $P_mN_mCl_{2m}$, donde m significa un número entero de 3 hasta 12, se hace reaccionar con $\frac{m}{4}$ hasta $\frac{m}{2}$ Moles de trietanolamina.

10.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de una mezcla de cloruros de fosfonitrilo cíclicos de la composición 60-70% de $(PNCl_2)_3$, 10 - 15 % de $(PNCl_2)_4$ y el resto de $(PNCl_2)_{5-12}$ se hace reaccionar con 0,75 hasta 1,5 Moles de trietanolamina.

15.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 1 Mol de cloruro de fosfonitrilo trimero $P_3N_3Cl_6$ se hace reaccionar con 0,75 hasta 1,5 Moles de trietanolamina.

20.

15.- Procedimiento para la obtención de polímeros que contienen fósforo y nitrógeno; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



372499

Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
SANDOZ, S.A.G.

28 SET. 1971

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz