



Case 6633/E

374835

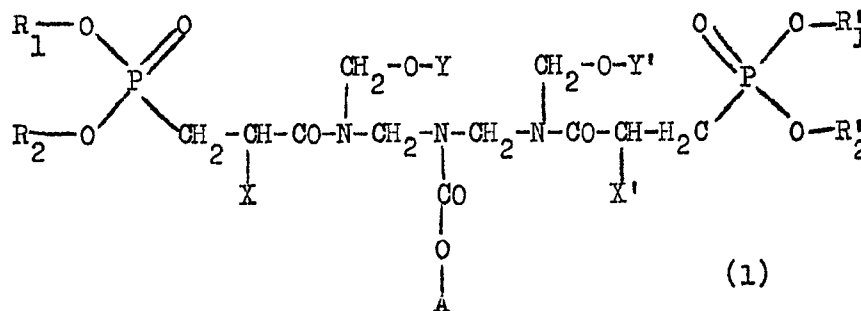
SECCION TECNICA
CLASIFICACION C
CLASE D-06
SUBCLASE M

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA INCOMBUSTIBILIZACION, EL ARRUGAMIENTO Y EVENTUALMENTE LA HIDROFOBACION DE MATERIALES DE FIBRA CELULOSICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . =

Objeto de este invento son compuestos de fósforo de la fórmula



5.

en la que

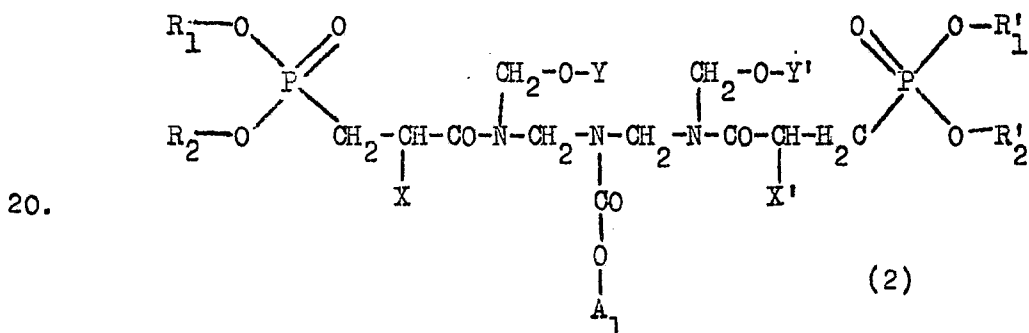
R₁, R₂, R'₁ y R'₂ denotan cada uno un radical al-

374835



- quílico, alquénílico o halogenalquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo;
- X y X' denotan cada uno un radical metílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno;
5. Y e Y' denotan cada uno un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un átomo de hidrógeno; y
- A denota un radical alquílico con 1 a 22 átomos de carbono, un radical halogenalquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical hidroxialquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical alquénílico con 2 a 22 átomos de carbono o un radical (eventualmente halogenado) de benceno o bencilo.
- 10.
- 15.

Compuestos de fósforo particularmente ventajosos corresponden a la fórmula



en la que

A₁ denota un radical alquílico con 1 a 22 átomos

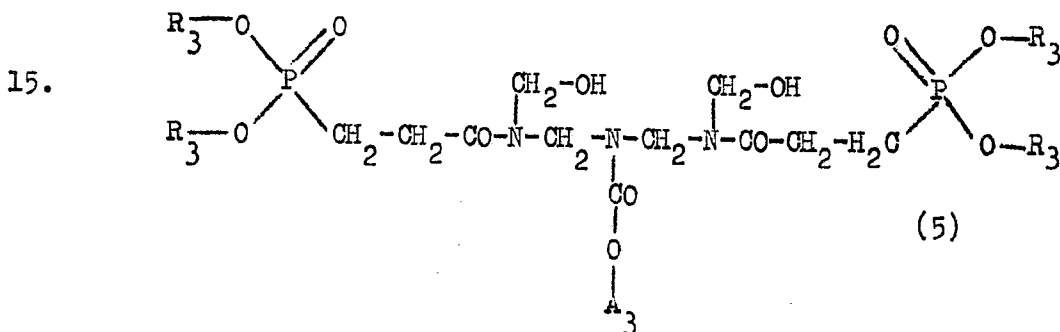


374835

en la que

- 5. R_3 representa un radical fenílico o, en particular, metílico;
- Y_1 representa un radical metílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno; y
- A_2 representa un radical alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un radical halogenalquílico con 3 átomos de carbono a lo sumo, un radical hidroxialquílico con 3 átomos de carbono a lo sumo o un radical alquenílico con 2 a 4 átomos de carbono.

Interés especial presentan aquí los compuestos de fósforo de la fórmula

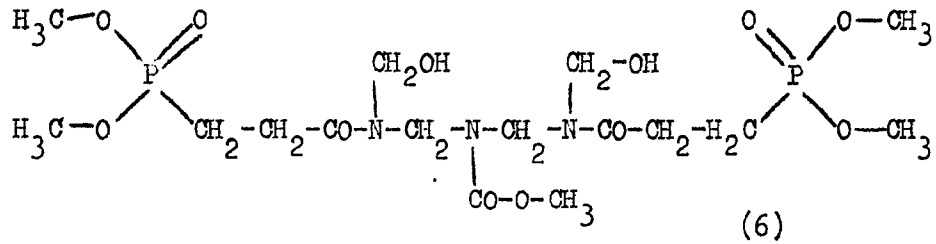


en la que

- 20. R_3 representa un radical etílico o, en particular, metílico y
- A_3 representa un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, el compuesto de la fórmula



374835

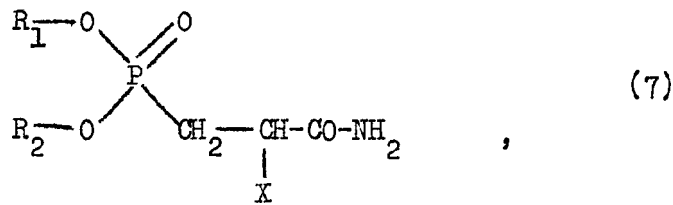


5. Los compuestos de fósforo de las fórmulas (1) a (6) se preparan convenientemente haciendo reaccionar:

a) un producto de condensación de

a') 2 moles de un compuesto, a lo menos, de la fórmula

10.



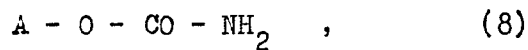
donde

R_1 , R_2 y X tienen el significado ya expuesto,

15.

y

b') 1 mol de un carbamato de la fórmula



donde

A tiene el significado ya expuesto,

20.

en el que el grupo H_2N del componente a') está monometilolado o el grupo H_2N del componente b') está dimetilolado y, eventualmente,

374835



- eterificado,
- con
- b) 2 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído
5. a temperatura elevada y eventualmente en presencia de un catalizador básico; y
- c) eventualmente, eterificando todavía a continuación con 1 a 2 moles de un alcanol provisto de 4 átomos de carbono a lo sumo.
10. De preferencia se procede así:
- a) a') se metilolan 2 moles de un compuesto de la fórmula (7) con 2 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído;
- a continuación
15. b') se hace reaccionar 1 mol de un carbamato de la fórmula (8), en ausencia de agua, en un disolvente inerte y a temperatura elevada;
- luego
- b) se metilola el producto resultante con 2 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído;
20. y a continuación, eventualmente,
- c) se le eterifica todavía con 1 a 2 moles de un alcanol provisto de 4 átomos de carbono a lo sumo.
- 25.

Eventualmente, el compuesto metilólico del compo-

374835



mente a') puede también hacerse reaccionar con el componente b) en presencia de un catalizador ácido, como, por ejemplo, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico o, preferentemente, el ácido p-toluensulfónico.

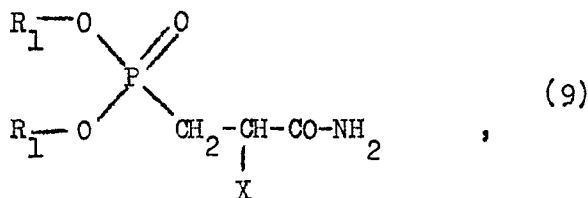
5. De conveniencia, la reacción con el carbamato se realiza a temperaturas de 60 a 150° C.

10. Las metilolaciones con formaldehído o con un agente donador de formaldehído se efectúan por métodos conocidos, preferentemente en presencia de un catalizador básico (como, por ejemplo, óxido de magnesio, hidróxido sódico, hidróxido potásico o etóxido sódico) y a temperaturas de 60 a 120° C. A lo menos para la metilolación de los grupos -CO-NH₂ primarios, se emplea de preferencia formaldehído anhidro, particularmente en forma de paraformaldehído.

15,

Para la preparación de los compuestos de las fórmulas (1) a (6) se emplean de preferencia amidas de ácido fosfonocarboxílico de la fórmula

20.



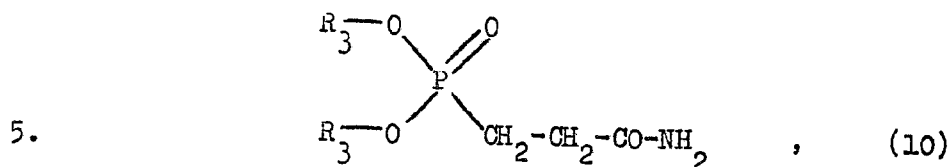
donde

R₁ y X tienen el significado ya expuesto.



374835

Particular interés presentan las amidas de ácido fosfonocarboxílico de la fórmula



donde

R_3 denota un radical metílico o etílico.

10. Se obtienen compuestos de la fórmula (1) particularmente aptos, con el empleo de la amida de ácido 3-(dimetilfosfona)-propiónico como componente a).

Otros compuestos de la fórmula (9) son, por ejemplo:

15. la amida de ácido 3-(dialquilfosfona)-propiónico,
 la amida de ácido 3-(bis-2-cloroetilfosfona)-propiónico,
 la amida de ácido 3-(di-n-butilfosfona)-propiónico,
 la amida de ácido 3-(dietilfosfona)-propiónico y
 la amida de ácido 3-(dimetilfosfona)-2-metil-propiónico.

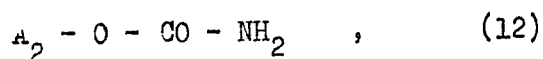
20. Carbamatos particularmente aptos para la preparación de los compuestos de fósforo de las fórmulas (1) a (6) son los que corresponden a la fórmula



374835



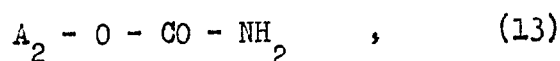
o en particular a la fórmula



donde

A_1 y A_2 tienen el significado ya expuesto.

5. Interés especial merecen los carbamatos de la fórmula



en la que

10. A_2 significa un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, el carbamato de metilo.

Otros carbamatos apropiados son, por ejemplo:

15. el carbamato de hidroxietilo,
el carbamato de 2,3-dibromopropilo,
el carbamato de estearilo y
el carbamato de alquilo.

Siempre que se quiere eterificar todavía el producto de la reacción de los componentes a), b) y c), esto se realiza preferentemente con metanol.

20. Otro procedimiento para la preparación de los compuestos de fósforo de las fórmulas (1) a (6) consiste en dimetilolar primeramente 1 mol de un carbamato de

374835

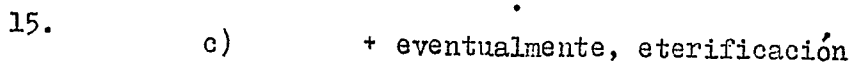
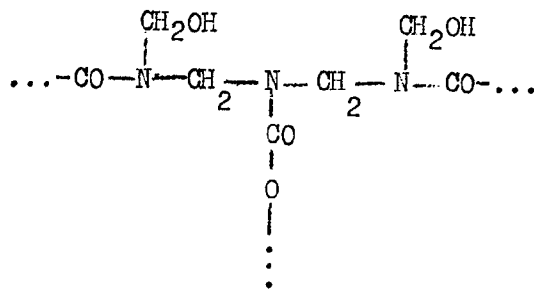
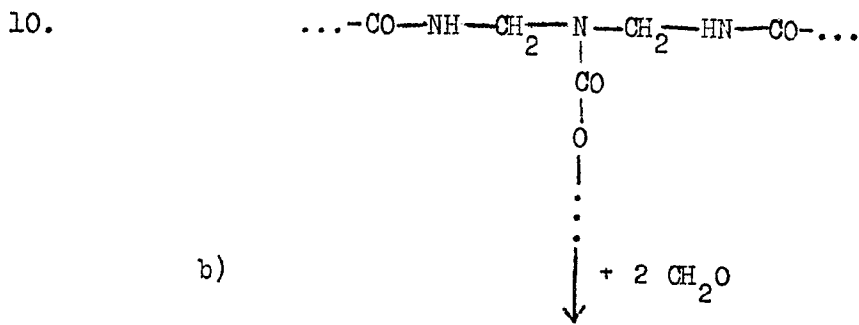
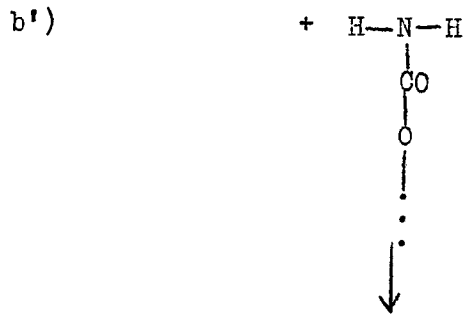
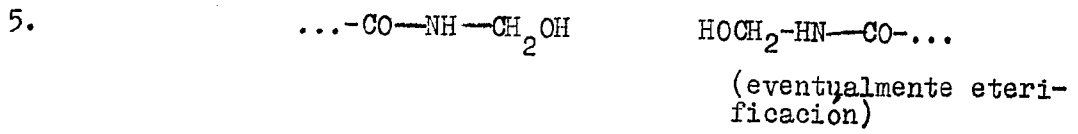
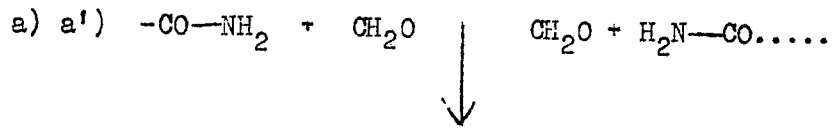


- la fórmula (8) con 2 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído, hacer reaccionar a continuación con 2 moles de una amida de ácido fosfonocarboxílico de la fórmula (7), en ausencia de agua, en un disolvente inerte y a temperatura elevada, volver a metilolar con 2 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído y a continuación, eventualmente, esterificar toda-
vía con 1 a 2 moles de un alcohol provisto de 4 átomos de carbono a lo sumo (de preferencia, metanol).
- 5.
10. Esquemáticamente, ambas vías de reacción pueden representarse así, por ejemplo:



374835

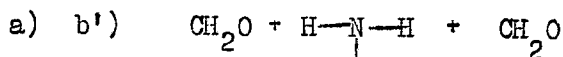
Vía 1:



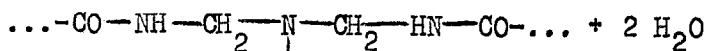
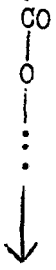
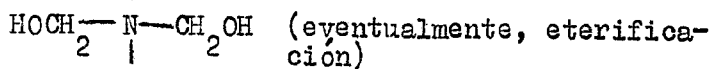


374835

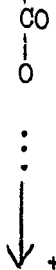
Vía 2:



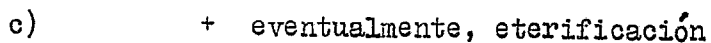
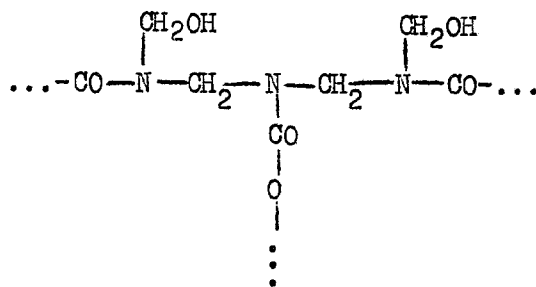
5.



10.



15.





374835

El invento atañe a un procedimiento para la incombustibilización y el antiarrugamiento de materiales de fibra celulósica, que se caracteriza por aplicarse a estos materiales una preparación acuosa que contiene a lo menos un compuesto de fósforo de una de las fórmulas (1) a (6) y eventualmente un precondensado aminoplástico endurecible, sécase a continuación los materiales y sometérseles a un tratamiento a temperatura elevada.

Para la incombustibilización y el antiarrugamiento de material textil celulósico se emplean especialmente los compuestos de fósforo de la fórmula (2). Los compuestos de fósforo de las fórmulas (3) a (5) gozan de preferencia, y el procedimiento para la incombustibilización y el antiarrugamiento tiene interés muy especial cuando se emplea el compuesto de la fórmula (6).

Es ventajoso que el pH de las preparaciones acuosas que contienen los compuestos de la fórmula (1) sea inferior a 5, y en particular inferior a 3. Para lograr esto, se añaden a las preparaciones ácidos minerales fuertes, como el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido ortofosfórico o el ácido clorhídrico. En lugar de los propios ácidos, y en particular del ácido clorhídrico, pueden emplearse también compuestos de los que los ácidos respectivos se formen en el agua con facilidad (por ejemplo, aún sin calentamiento), por hidrólisis. Como ejemplos cabe señalar aquí el tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el oxiclорuro



374835

- de fósforo, el cloruro de tionilo, el cloruro de sulfuri-
lo, el cloruro de triclanógeno, el cloruro de acetilo y
el cloruro de cloroacetilo. Estos compuestos dan en la
hidrólisis productos de escisión exclusivamente ácidos
5. (por ejemplo, ácido cianúrico y ácido clorhídrico). Pue-
de ser pues ventajoso agregar, en lugar de uno de los
ácidos fuertes que se han citado, las mezclas de ácido
correspondientes a los productos de hidrólisis de uno de
los compuestos que acaban de mencionarse, o sea, por
10. ejemplo, en lugar del ácido clorhídrico o del ácido orto-
fosfórico solos, una mezcla de ácido clorhídrico y ácido
ortofosfórico (de conveniencia en la proporción molecu-
lar de 5 : 1) que corresponda al pentacloruro de fósforo.

- Las preparaciones para la incombustibilización
15. pueden contener también un catalizador ácido latente para
la aceleración del endurecimiento del precondensado amino-
plástico eventualmente presente y para la reticulación de
los compuestos de la fórmula (1). En calidad de cataliza-
dores ácidos latentes son utilizables los catalizadores
20. conocidos para el endurecimiento de aminoplastos sobre
material celulósico; por ejemplo, el dihidro-ortofosfato
de amonio, el cloruro de magnesio, el nitrato de zinc y
en particular el cloruro de amonio y otros.

- Además de los compuestos de la fórmula (1) y de
25. los aditivos necesarios para el ajuste del pH, las pre-
paraciones utilizables según este invento pueden conte-

374835



ner todavía otras materias. La adición de precondensados aminoplásticos es ventajosa para lograr un buen apresto incombustibilizante resistente al lavado, pero no resulta necesaria.

5. Por precondensados aminoplásticos se entienden los productos de adición de formaldehído a compuestos de nitrógeno metilolables. Cabe señalar las 1,3,5-amino-triacinas, como las melaminas N-sustituídas (por ejemplo, la N-butilmelamina), las N-trihalogen-metilmelaminas y lo mismo la amelina, las guanaminas (por ejemplo, la benzoguanamina o la acetoguanamina) o también las diguanaminas. Entran además en cuenta: las alquil-aril-ureas y -tioureas, las alquilen-ureas o -diureas (por ejemplo, etilenurea, propilenurea o acetilendiurea) o en particular la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 y los derivados de ella (por ejemplo, la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 sustituida en la posición 4 junto al grupo hidroxílico con el radical $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Se emplean con preferencia los compuestos metilólicos de una urea, de una etilenurea o, en particular, de la melamina,
- 10.
- 15.
20. Los productos más valiosos resultan por lo general de productos de la mayor metilolación posible. En calidad de precondensados aminoplásticos son aptos tanto los aminoplastos precondensados predominantemente monomoleculares como los más altos.
- 25.

También los éteres de estos precondensados aminoplásticos pueden emplearse junto con los compuestos de



374835

- la fórmula (3). Son ventajosos, por ejemplo, los éteres de alcanoles (como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol y el n-butanol) o los pentanoles. Sin embargo, es conveniente que estos precondensados aminoplásticos sean solubles en agua, como, por ejemplo, el éter dimetílico de pentametilolmelamina.
- 5.

También puede ser ventajoso que las preparaciones contengan un copolimerizado, obtenible por polimerización en emulsión acuosa, de:

10. a) 0,25 a 10 % de una sal alcalinotérrica de un ácido monocarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado,
- b) 0,25 a 30 % de una N-metilamida o un N-metilolamidoéter de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado y
15. c) 99,5 a 60 % de otro compuesto, a lo menos, copolimerizable.

- Estos copolimerizados y su preparación son igualmente conocidos. Con el empleo simultáneo de un copolimerizado de esta índole puede influirse favorablemente en la resistencia al desgarro y la resistencia al frote del material fibroso tratado.
- 20.

- Otra adición que cabe citar, en muchos casos ventajosa, es un aprestante ablandador, por ejemplo una emulsión acuosa de polietileno o de copolimerizado de
- 25.



374835

etileno.

El contenido de la preparación acuosa en compuesto de la fórmula (1) se gradúa convenientemente de modo que se aplique del 10 al 28 % al material en tratamiento.

5. En este punto hay que tener en cuenta que los materiales textiles corrientes en el comercio hechos de celulosa natural o regenerada pueden absorber entre 50 y 120 % de una preparación acuosa. Normalmente, las preparaciones acuosas contienen de 100 a 700 g por litro, y preferentemente de 300 a 500 g por litro, de compuesto de fósforo de la fórmula (1).

15. La cantidad del aditivo que se necesita para ajustar la concentración de iones de hidrógeno a un índice inferior a 5 depende del pH que se elija y de la naturaleza del aditivo, por cuanto en ningún caso se puede bajar de cierto mínimo. Por lo general es recomendable cierto exceso sobre la cantidad mínima. Los excesos grandes no ofrecen ninguna ventaja y pueden incluso resultar perjudiciales.

20. Si se añade todavía a la preparación un polimerizado del tipo que se ha expuesto, es ventajoso que la adición se efectúe en cantidades pequeñas; por ejemplo, 1 a 10 % respecto a la cantidad del compuesto de la fórmula (1). Lo mismo cabe decir de un eventual ablandador,
25. para el que las cantidades respectivas pueden ser igualmente de 1 a 10 %.

374835



- Las preparaciones se aplican a los materiales fibrosos celulósicos (por ejemplo, lino, algodón, seda artificial o lana celulósica) o también a mezclas de fibras de tales materiales y otros, como lana, fibras de poliamida o fibras de poliéster, lo cual puede realizarse de manera ya conocida. Se logran efectos particularmente buenos sobre el algodón. De preferencia se actúa con género en piezas y se impregnan éstas en un fular de la construcción corriente, que se ha cargado con la preparación a la temperatura del ambiente.
- 5.
- 10.

- El material fibroso así impregnado debe luego secarse, lo cual se efectúa convenientemente a temperaturas hasta 100° C. A continuación se le somete a un tratamiento térmico seco, a temperaturas superiores a 100° C (por ejemplo, entre 130 y 200° C y, preferentemente, entre 140 y 170° C), cuya duración puede ser tanto más breve cuanto más alta sea la temperatura. Esta duración del calentamiento es, por ejemplo, de 2 a 6 minutos a temperaturas de 140 a 170° C.
- 15.

- Quando el medio de reacción es fuertemente ácido, resulta conveniente un lavado ulterior con un agente aceptor de ácido (de preferencia, solución acuosa de carbonato sódico), a temperatura, por ejemplo, de 40° C hasta el punto de ebullición y durante 3 a 10 minutos.
- 20.

- Como ya se ha indicado, por el procedimiento aquí expuesto pueden obtenerse aprestos ignífugos y antiarrugantes que se conservan en alto grado aún después de la-
- 25.



374835

vado repetido o de limpieza química y que no ocasionan ninguna merma intolerable de las propiedades mecánicas textiles del material tratado.

5. Una ventaja especial del procedimiento aquí expuesto es el hecho de que los materiales de fibra celulósicos tratados resultan al mismo tiempo ignífugos e inarrugables aún sin el empleo conjunto de precondensados aminoplásticos. Siempre que el radical alquílico A del compuesto de la fórmula (1) sea de cadena larga (por ejemplo, un radical behenílico o estearílico), puede también lograrse al mismo tiempo un efecto hidrofobante.

10. En particular, junto con el apresto ignífugo se mejoran considerablemente las propiedades de arrugamiento en húmedo de los materiales de fibra tratados. Asimismo puede observarse una notable mejora del ángulo de arrugamiento en seco.

15. En los ejemplos que siguen, en tanto no se indique otra cosa, los porcentajes y las partes son unidades en peso. Los volúmenes se refieren a las partes en peso como el mililitro al gramo.
- 20.

374835



Ejemplo 1

En un matraz agitador de 100 volúmenes, provisto de separador de agua y termómetro, se hacen hervir en reflujo y con agitación rápida 220 partes (~1 mol) de 3-(dimetilfosfono)-metilolpropionamida al 96 % (preparada por metilolación de 3-(dimetilfosfono)-propionamida) y 37,5 partes (0,5 moles) de carbamato de metilo, en presencia de 1,2 partes de ácido p-toluensulfónico y 200 partes de benceno. En el curso de 12 horas se forman de esta manera 20 partes de agua de condensación, que se recogen en el separador de agua. Al cabo de dicho tiempo no se forma ya más agua. Se destila entonces el benceno y a continuación se añaden a 50° C, 30,7 partes (~1 mol) de paraformaldehído (al 97,5 %) y 2 partes de óxido de magnesio. Luego se calienta hasta 100° C y se mantiene esta temperatura por 30 minutos. Después se enfría hasta la temperatura ambiente, se diluye con 250 partes de metanol, se clarifica la solución filtrándola y se elimina el metanol en vacío.

Se obtienen 230 partes del producto de la fórmula (6), en forma de un jarabe incoloro, que en agua y con reacción neutra es soluble con limpidez.

De este producto se prepara una solución acuosa al 20 %, que se extrae con cloroformo en el aparato de extracción. Se aísla la fase clorofórmica y se la exime en vacío del cloroformo. Con el residuo se vuelve a pre-

- 21
374935



5. parar una solución acuosa al 20 % y se extrae ésta en el aparato de extracción con tetracloruro de carbono. Luego se aísla la parte acuosa, se la descarga del agua en vacío y se la seca sobre P_2O_5 durante 24 horas. El producto siruposo resultante, examinado respecto a la pureza por medio de la cromatografía de capa delgada, muestra aparte de impurezas en vestigios, un cromatograma uniforme.

10. El análisis elemental, la espectroscopia de masas y la espectroscopia infrarroja permiten confirmar la estructura de la fórmula (6).

De manera análoga pueden purificarse a identificarse también los compuestos de los Ejemplos 2 a 9.

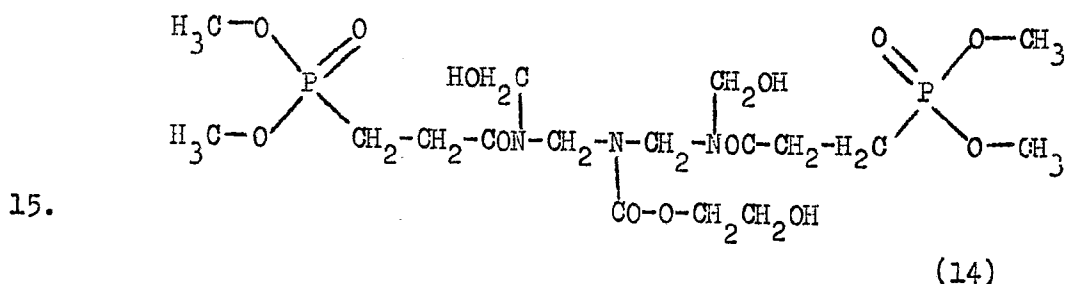
Ejemplo 2

15. En un matraz agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de termómetro, separador de agua y refrigerador de reflujo, se suspenden en 200 partes de tolueno 211 partes (1 mol) de 3-(dimetilfosfono)-metilolpropionamida (obtenida por metilolación de 3-(dimetilfosfono)-propionamida) con 52,5 partes (0,5 moles) de carbamato de hidroxietilo y 1,2 partes de monohidrato de ácido p-toluen-sulfónico y se condensa la suspensión a la temperatura de reflujo del tolueno. El agua formada se separa aceotrópicamente y se recoge en el separador de agua. La reacción queda terminada al cabo de 5 horas y se obtienen 19
20. partes de agua. Se enfría entonces hasta $100^{\circ}C$, se agre-
25.



374835

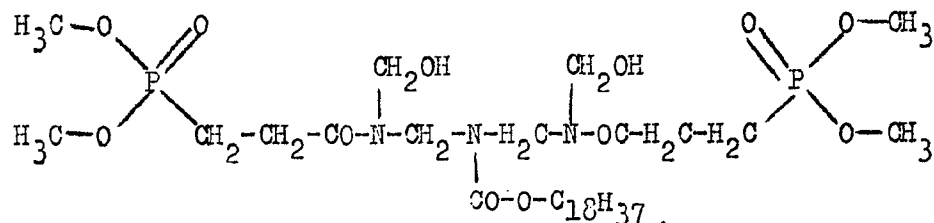
- gan 30,7 partes de paraformaldehído al 97,5 % y 2 partes de óxido de magnesio y se prosigue el tratamiento a 100° C por 30 minutos más. Luego se enfría hasta la temperatura ambiente, se diluye con 240 partes de metanol, se filtra para separar los vestigios de porciones insolubles y a continuación se elimina el metanol en vacío y a temperatura de 40 a 50° C. Se obtienen 266 partes de un producto siruposo amarillento, que presenta un contenido de materia activa del 100 % y que a juzgar por el contenido hallado de formaldehído, corresponde ampliamente al compuesto dimetilóxico de la fórmula (14). Este producto es soluble en agua.



Ejemplo 3

- En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 2 se suspenden en 200 partes de benceno 70,3 partes (0,33 moles) de 3-(dimetilfosfono)-metilolpropionamida (obtenida por metilolación de 3-(dimetilfosfono)-propionamida) con 43,5 partes (0,166 moles) de carbamato de 2,3-dibromopropilo y 0,5 partes de monohidrato de ácido p-toluensulfónico y se condensa la suspensión a la tem-

374835



Ejemplo 5

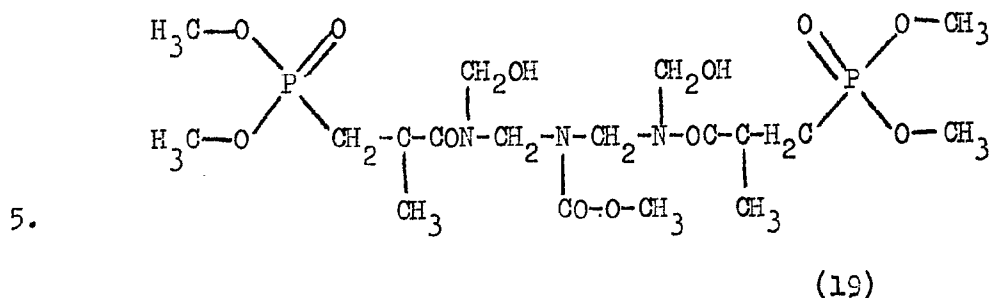
5. En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 2, se procede de manera análoga a la del Ejemplo 4, con la excepción de que se emplean 308 partes (1 mol) de 3-(bis-2-cloroetilfosfona)-metilolpropionamida (obtenida por metilolación de 3-(bis-(2-cloroetilfosfona)-propionamida) en lugar del compuesto dialílico.
10. Al cabo de 1 1/2 horas la reacción queda terminada y se han obtenido 16 partes de agua. A continuación se enfría hasta 100° C, se añaden 30,7 partes de paraformaldehido (al 97,5 %) y 2 partes de óxido de magnesio y se prosigue el tratamiento a 100°
15. C por 30 minutos más. Luego se enfría hasta la temperatura ambiente, se diluye con 240 partes de metanol, se separan por filtración las porciones insolubles y a continuación se eliminan en vacío y a temperatura de 40 a 50° C el metanol y el tolueno. Se obtienen 350 partes de un producto siruposo, de color amarillento. Además, se recuperan
20. 10 partes de paraformaldehido que no ha reaccionado.

A juzgar por el contenido hallado de formaldehido, puede asumirse que el compuesto de la fórmula (18) se halla

374835



agua y, a juzgar por el índice hallado de formaldehído, corresponde a la fórmula (19):



Ejemplo 7

10. En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 2 se suspenden en 200 partes de xileno 200 partes de 3-(di-n-butilfosfona)-propionometilolamida (obtenida por metilolación de 3-(di-n-butilfosfona)-propionamida) con 28,2 partes de carbamato de metilo y 1 parte de monohidrato de ácido p-toluensulfónico y se condensa la suspensión a la temperatura de reflujo del xileno. Al cabo de 6 horas está terminada la reacción

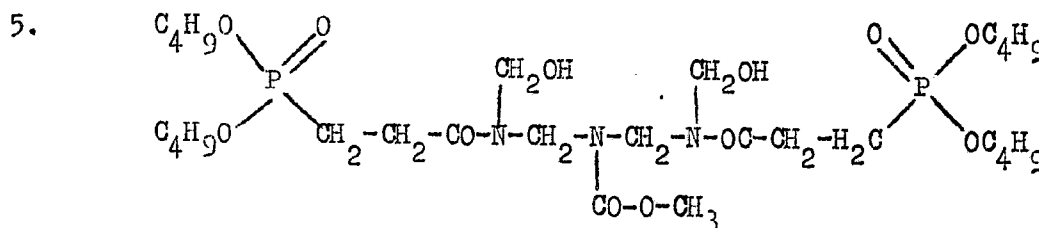
15. y se han obtenido 12,5 partes de agua. A continuación se destila el xileno en vacío y se añaden 23,1 partes de paraformaldehído al 97,5 % y 1,5 partes de óxido de magnesio. Luego se prosigue el tratamiento a 100° C por 30 minutos, se enfría y se diluye con 240 partes de metanol. Se filtra la solución para separar los vestigios de porciones insolubles y se eliminan en vacío el metanol y el xileno. Se obtienen 230 partes de un produc-

20.



374835

to siruposo, ligeramente amarillento, el cual, a juzgar por el contenido averiguado de formaldehído, corresponde a la fórmula (20). El contenido de materia activa es del 100 % aproximadamente. El producto es insoluble en agua.



(20)

Ejemplo 8

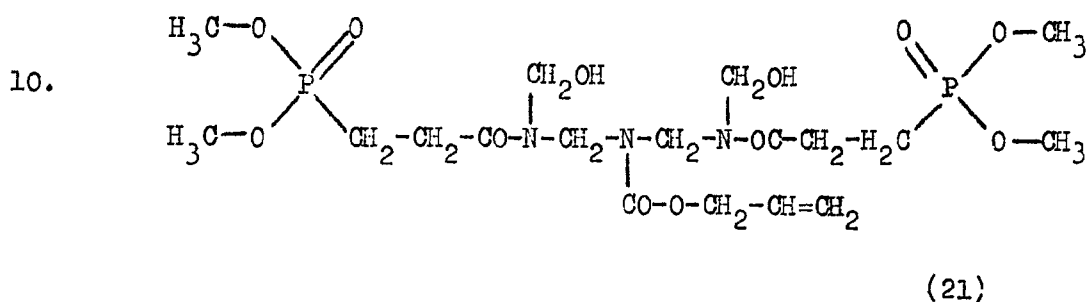
En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 2 se suspenden en 200 partes de tolueno 129,5 partes de 3-(dimetilfosfono)-metilolpropionamida (obtenida por metilolación de 3-(dimetilfosfono)-propionamida) con 31 partes de carbamato de alilo y 1 parte de monohidrato de ácido p-toluensulfónico y se condensa la suspensión a la temperatura de reflujo del tolueno. Al cabo de 16 horas está terminada la reacción y se han obtenido 11,5 partes de agua. Se enfrían entonces hasta 100° C, se añaden 18,7 partes de paraformaldehído (al 97,5 %) y 1 parte de metilato sódico en polvo (al 100 %) y se prosigue el tratamiento a 100° C por 30 minutos más. Luego se enfría hasta la temperatura ambiente, se diluye con 240 partes de metanol, se separan por filtración los ves-



374835

tigios de porciones insolubles y a continuación se eliminan en vacío y a temperatura de 40 a 50° C el metanol y el tolueno.

5. Se obtienen 150 partes de un producto amarillo, muy viscoso, que presenta un contenido de materia activa del 100 % aproximadamente y que, a juzgar por el contenido hallado de paraformaldehído, corresponde a la fórmula (21). El producto es soluble en agua.



Ejemplo 9

15. En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 2, se suspenden en 200 partes de tolueno 53,5 partes de carbamato de dimetilolmetilo (obtenido por metilolación de carbamato de metilo), 71,6 partes de 3-(dimetilfosfono)-propionamida, 110 partes de 3-(bis-2-cloroetilfosfono)-propionamida y 1 parte de monohidrato de ácido p-toluensulfónico y se condensa la suspensión a la temperatura de reflujo del tolueno. Al cabo de 2 horas está terminada la reacción y se han recogido 15 partes de agua.
20. Se enfría entonces hasta la temperatura ambiente y se di-

374835



- luye con 240 partes de metanol. Después de filtrar para separar los vestigios de porciones insolubles, se eliminan en vacío y a 50° C el metanol y el tolueno. Se devuelve el residuo viscoso a la instalación que se ha
5. descrito en el Ejemplo 2, pero apartando el separador de agua y reemplazándolo por un tubo para la introducción de ácido clorhídrico gaseoso. Se añaden entonces 24,5 partes de paraformaldehído (al 97,5 %) y 1,5 partes de óxido de magnesio, se calienta a 100° C y se prosigue el
10. tratamiento a esta temperatura por 30 minutos. La determinación del formaldehído en una muestra indica que se ha formado en un 80 % el respectivo compuesto dimetilólico libre del éter de la fórmula (20). Se enfría luego hasta 60° C, se diluye con 160 partes de metanol y por último se enfría hasta 25° C. Se introduce entonces gas
15. clorhídrico en la solución metanólica hasta que se llega a un pH de 2,3 a 2,5 y a continuación se calienta hasta la temperatura de reflujo del metanol y se eterifica durante 1 hora. En todo el curso de la reacción de eterificación, el pH es de 2,3 a 2,5. Se enfría luego hasta
20. 60° C y se neutraliza a pH de 7,9 con carbonato sódico anhidro, se enfría hasta la temperatura ambiente, se clarifica por filtración y se elimina el metanol en vacío y a 40° C.
25. El producto de reacción resultante, de la fórmula (22), es una masa sólida amarillenta. Rendimiento: 214 partes. El producto es soluble en agua.



374835

Componente	sin tratamiento	Tratamiento con la preparación			
		A	B	C	D
Producto según el Ejemplo 1 (100 %) g/l		322	375	425	372
Eter dimetílico de pentametilolmelamina (60 %) g/l		80	80	-	-
5. NH ₄ Cl g/l		4	4	4	4
pH de la preparación		5,6	5,4	5,8	5,9
<u>Incombustibilidad</u> ⁽¹⁾					
Después de lavado:					
10. Tiempo en combustión (en segundos)	arde	0	0	0	0
Tiempo de ignición (en segundos)	-	0	0	0	0
Longitud de desgarro en cm)	-	9,5	9,5	10	11,5
+ Después de lavado SNV-4 por 5 veces:					
15. Tiempo de combustión (en segundos)	arde	0	0	0	0
Tiempo de ignición (en segundos)	-	0	0	0	0
Longitud de desgarro (en cm)	-	11	9,5	10	12
+ Después de lavado SNV-4 por 10 veces:					
20. Tiempo de combustión (en segundos)	arde	0	0	0	arde
Tiempo de ignición (en segundos)	-	0	0	0	-



374835

Componente	sin tratamiento	Tratamiento con la preparación			
		A	B	C	D
Longitud de desgarro (en cm)	arde	10,5	10	11,5	arde
Resistencia al arrugamiento					
5. Angulo de arrugamiento (2) en seco (\angle°)	69	96	96	84	94
en húmedo (\angle°)	57	118	114	104	100
Tacto (3)	3	4	5	4	3



374835

Explicaciones de la tabla

- (1) Ensayo vertical según DIN 53 906
 - (2) Promedio de 10 mediciones
 - (3) Escala de evaluación: 1 = suave
8 = rígido
- 5.

Además de protección buena, y la mayoría de las veces duradera, contra la inflamación, se logra pues también, con las preparaciones A a D, buen efecto de antiarrugamiento, y ello tanto con adición como sin adición de precondensado aminoplástico. Asimismo, el tacto de los tejidos así aprestados varía muy poco, o incluso no varía, respecto al tacto del tejido no tratado.

10.

Ejemplo 11

Se fulardea un tejido de algodón con uno de los baños acuosos E y F de la tabla que sigue. La absorción de líquido es de 84 %. Se seca a temperatura de 70 a 80° C y luego se endurece a 145° C durante 5 minutos. A continuación se lava el tejido a temperatura de ebullición y durante 5 minutos en una solución que contiene por litro de agua 2 g de carbonato sódico anhidro, se le enjuaga y se le seca.

15.

20.

El ensayo de la resistencia a la llama según DIN 53 906 indica buena resistencia del tejido a la inflamación.

374835



Componentes	Preparación	
	E	F
Producto según el Ejemplo 2 g/l	420	365
Eter dimetílico de pentametilolmelamina (al 60 %) g/l	-	80
H ₃ PO ₄ (al 85 %) g/l	30	30
5. Fósforo g/l	47	41

Ejemplo 12

- Se diluyen con agua 50 partes de la solución al 30 % del producto del Ejemplo 3, más 5 partes de éter metílico de pentametilolmelamina y 0,25 partes de NH₄Cl, para formar una solución acuosa de 100 volúmenes. Con esta solución se impregna un tejido mixto de poliéster y algodón (relación de la mezcla, 50 : 50), se le seca a 80° C y se endurece a 160° C por 4 1/2 minutos. El aumento de peso del tejido es de 28,5 %. El ensayo de la resistencia a la llama según DIN 53 906 indica muy buena resistencia del tejido a la inflamación.
- 10.
- 15.

374835



Ejemplo 13

Con uno de los baños acuosos G a R de la tabla que sigue se fulardea un tejido de algodón. La absorción de líquido es de 84 %. Se seca a temperatura de 70 a 80° C y se endurece durante 5 minutos a 145° C.

5. El ensayo de la resistencia a la llama según DIN 53 906 indica buena resistencia a la inflamación del tejido así aprestado.



= 36a =

374835

= 36b =

74835

Componente	Preparación											
	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
5. Preparado según el Ejemplo 4	475						475					
Preparado según el Ejemplo 5		540						470				
Preparado según el Ejemplo 6			415						360			
Preparado según el Ejemplo 7				520						415		
Preparado según el Ejemplo 8					415						360	
Preparado según el Ejemplo 9						470						410
Eter dimetilico de pentametilolmelamina (al 60 %)	-	-	-	-	-	-	80	80	80	80	80	80
Producto de condensación de 1 mol de p- tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno	20	20	20	20	-	-	20	20	20	20	-	-
H ₃ PO ₄ (al 85 %)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Fósforo	47	47	47	47	47	47	41	41	41	41	41	41

5.

10.

15.

= 36a =

374835

Componente					
			G	H	I
5.	Preparado según el Ejemplo 4	g/l	475	540	41
	Preparado según el Ejemplo 5	g/l			
	Preparado según el Ejemplo 6	g/l			
	Preparado según el Ejemplo 7	g/l			
	Preparado según el Ejemplo 8	g/l			
10.	Preparado según el Ejemplo 9				
	Eter dimetílico de pentametilolmelamina (al 60 %)	g/l	-	-	-
15.	Producto de condensación de 1 mol de p-tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno	g/l	20	20	20
	H ₃ PO ₄ (al 85 %)	g/l	30	30	30
	Fósforo	g/l	47	47	47

= 36b =

74835



Preparación												
	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
g/l	475						475					
g/l		540						470				
g/l			415						360			
g/l				520						415		
g/l					415						360	
						470						410
g/l	-	-	-	-	-	-	80	80	80	80	80	80
g/l	20	20	20	20	-	-	20	20	20	20	-	-
g/l	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
g/l	47	47	47	47	47	47	41	41	41	41	41	41

374835

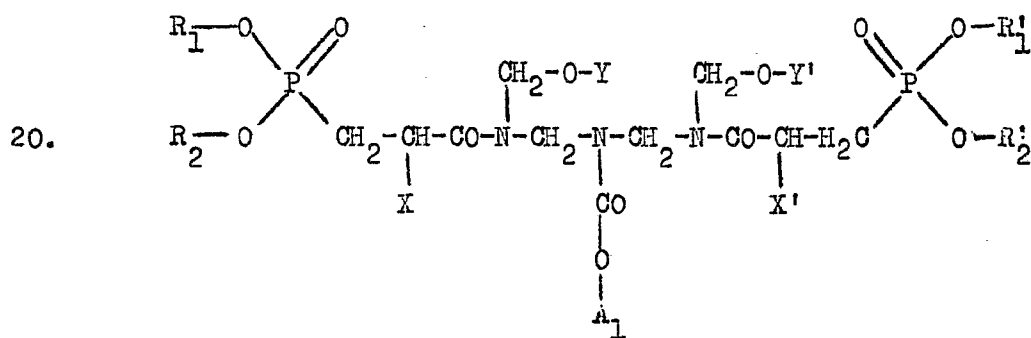


Y e Y' denotan cada uno un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un átomo de hidrógeno; y

5. A denota un radical alquílico con 1 a 22 átomos de carbono, un radical halogenalquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical hidroxialquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical alquénílico con 2 a 22 átomos de carbono o un radical (eventualmente halogenado) de benceno o bencilo,
- 10.

y eventualmente un precondensado aminoplástico endurecible, secarse a continuación los materiales y someterseles a un tratamiento a temperatura elevada.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un compuesto de fósforo de la fórmula



en la que

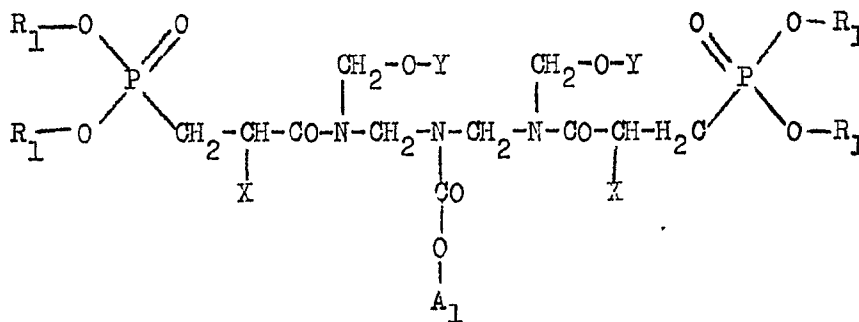
25. R_1, R_2, R'_1 y R'_2 denotan cada uno un radical alquí-

374835



- lico, alquénfílico o halogenalquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo;
- X y X' denotan cada uno un radical metílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno;
5. Y e Y' denotan cada uno un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un átomo de hidrógeno; y
- A₁ denota un radical alquílico con 1 a 22 átomos de carbono, un radical halogenalquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, un radical alquénfílico con 2 a 22 átomos de carbono o un radical (eventualmente halogenado) de benceno o bencilo.
- 10.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse un compuesto de fósforo de la fórmula
- 15.



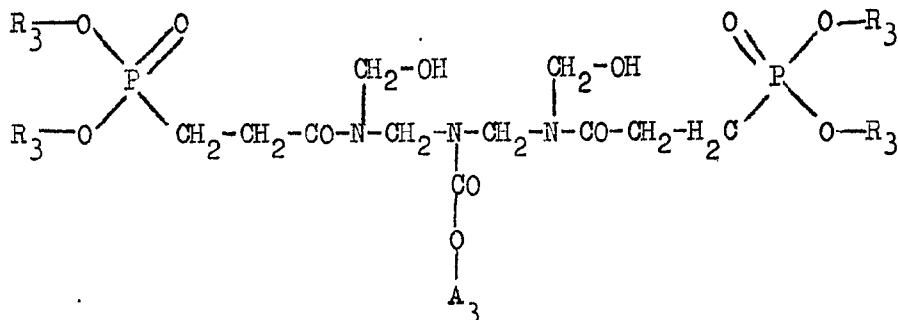
20.

en la que

R₁, X₁, Y y A₁ tienen el mismo significado que en la reivindicación 2.



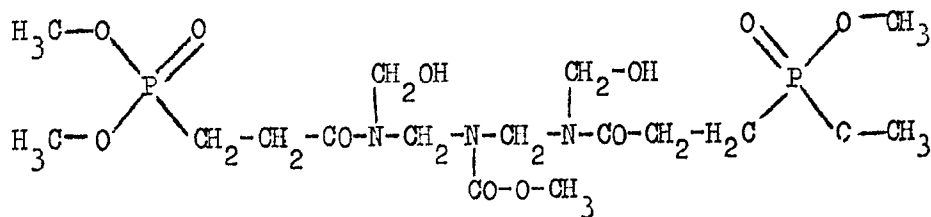
374835



en la que

5. R_3 representa un radical metílico o etílico y
 A_3 representa un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono.

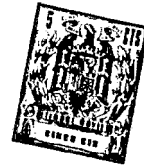
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse el compuesto de fósforo de la fórmula
- 10.



7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2, 3, 5 y 6, caracterizado por ser el pH de la preparación inferior a 5.
- 15.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por ajustarse con ácido ortofosfórico el pH de la preparación.

374835



9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, 3 y 5 a 7, caracterizado por contener la preparación 100 a 700 g de compuesto de fósforo por litro.
5. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2, 3, 5, 6, 7 y 8, caracterizado por secarse el material de fibra a temperaturas hasta 100° C y someterse a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 100° C.
10. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2, 3, 5 a 7, 9 y 10, caracterizado por contener la preparación, en calidad de precondensado aminoplástico, una melamina muy metilolada.
15. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11 caracterizado por emplearse un compuesto fósforo según las reivindicaciones 1 ó 4.
13. Procedimiento para la incombustibilización, el arrugamiento y eventualmente la hidrofobación de materiales de fibra celulósicos.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 42 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 de Diciembre de 1.969

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ