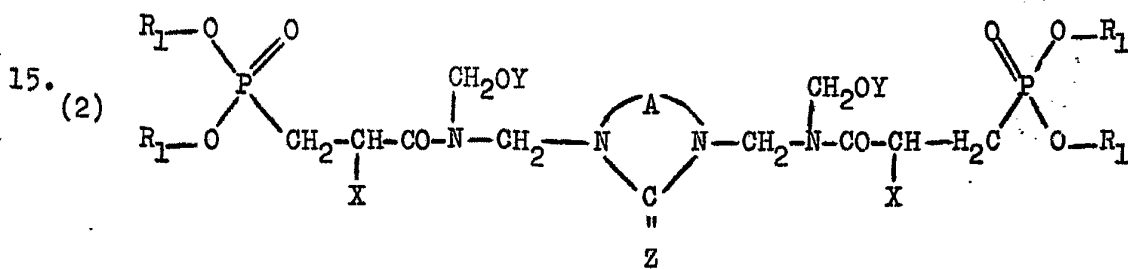




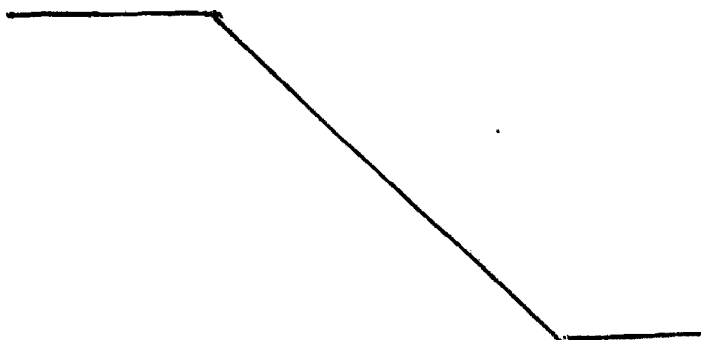
- X y X' denotan cada uno un radical metílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno;
- A significa un radical alquilénico con 2 a 3 átomos de carbono, eventualmente substituido por grupos de alquilo inferior, alcoxilo inferior o hidroxilo;
- 5. Z significa un átomo de oxígeno o de azufre; e
- Y significa un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o, preferentemente, un átomo de hidrógeno.
- 10.

Particular interés presentan los compuestos de fósforo simétricos de la fórmula



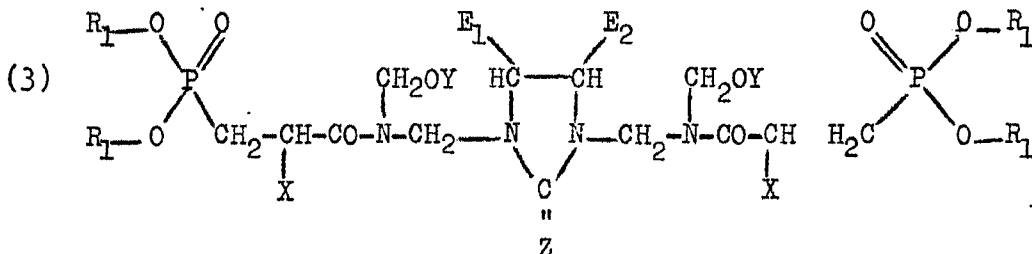
- 20. en la que R₁, X, Y, A y Z tienen el mismo significado que antes.

Los compuestos de fósforo preferidos corresponden a la fórmula



= 3 =

375176

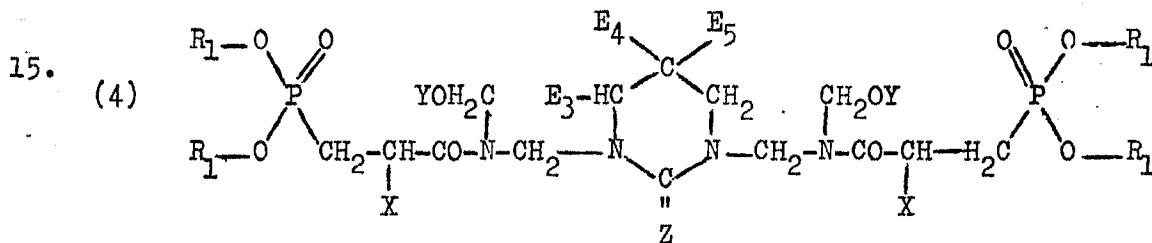


en la que

R_1 , X, Y y Z tienen el mismo significado que antes,
mientras que

10. E_1 y E_2 significan cada uno un radical metílico,
metoxílico o hidroxílico o un átomo de hidrógeno;

o a la fórmula



en la que

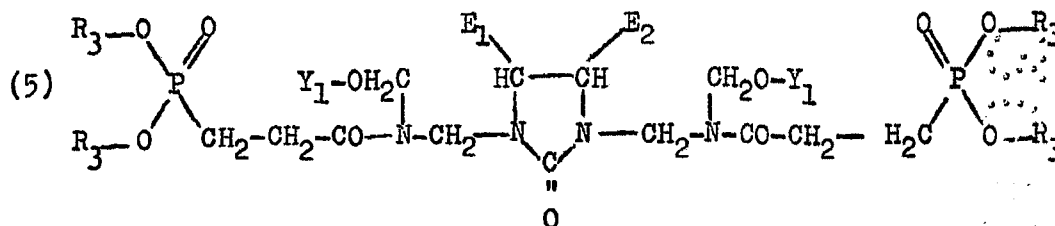
20. R_1 , X, Y y Z tienen el mismo significado que antes;
 E_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo
metoxílico;
 E_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo
metílico; y
25. E_5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo
de metilo o hidroxilo.



375176

De estos compuestos gozan a su vez de predilección especial los compuestos de fósforo de la fórmula

5.



10.

en la que

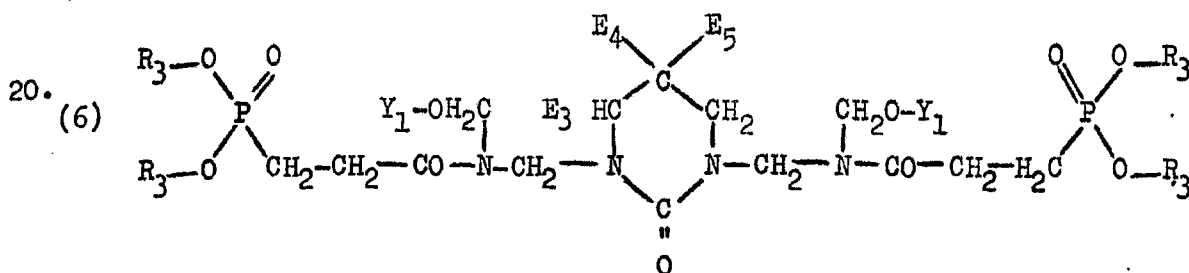
R_3 significa un radical etílico o, en particular, metílico;

Y_1 significa un radical metílico o, preferentemente, un átomo de hidrógeno; y

15.

E_1 y E_2 tienen el mismo significado que antes,

o de la fórmula



25.

en la que

R_3 significa un radical etílico o, en particular, metílico;

375176



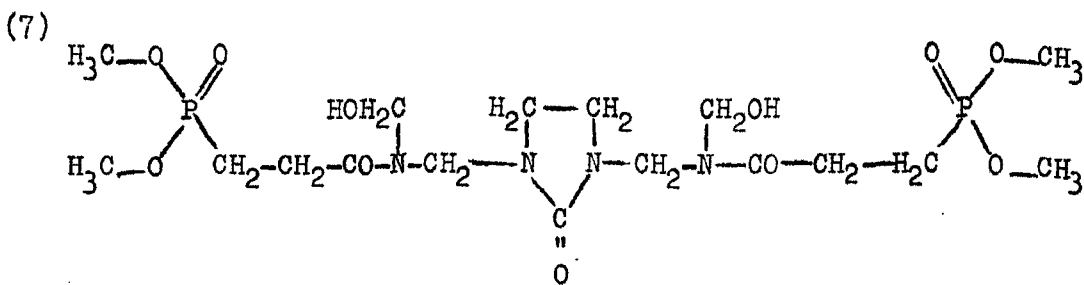
Y_1 significa un radical metílico o, preferentemente un átomo de hidrógeno; y

E_3 , E_4 y E_5 tienen el mismo significado que antes.

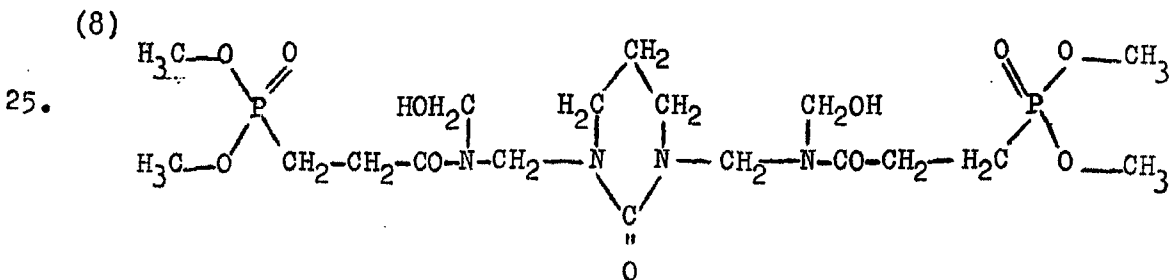
5. Los compuestos de las fórmulas (3) y (5) en los que E_1 y E_2 representan cada uno un grupo hidroxílico o, en particular, un átomo de hidrógeno merecen interés especial, lo mismo que los compuestos de las fórmulas (4) y (6) en los que E_3 significa un átomo de hidrógeno, E_4 significa un átomo de hidrógeno y E_5 significa un grupo hidroxílico o bien E_4 y E_5 significan cada uno un grupo metílico o, en particular, un átomo de hidrógeno.

Particularmente aptos han demostrado ser los compuestos de fósforo de las fórmulas

15.



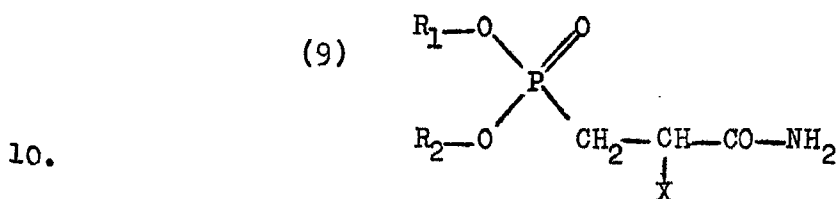
y





Los compuestos de fósforo de las fórmulas (1) a (8) se preparan convenientemente haciendo reaccionar:

- a) 1 mol de un producto de condensación de
- a') 2 moles de un compuesto, a lo menos, de la fórmula

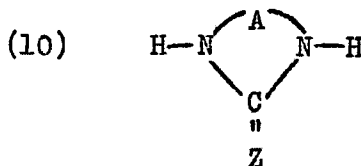


en la que

R₁, R₂ y X tienen el mismo significado que antes,

y

- 15. b') 1 mol de un compuesto de la fórmula



en la que

A y Z tienen el mismo significado que antes,

producto de condensación en el que los átomos de nitrógeno de los componentes a') o b') están monometilolados y eventualmente eterificados,

25.

con



375176

5. b) 2 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído, a temperatura elevada y eventualmente en presencia de un catalizador básico; y
- c) eventualmente, eterificando con 1 a 2 moles de un alcohol provisto de 4 átomos de carbono a lo sumo.

10. Para la eterificación del producto de condensación a) entran en cuenta particularmente los alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono; pero de preferencia el producto de condensación a) se emplea en forma no eterificada.

Preferentemente, para esta preparación se procede así:

15. a) a') se monometilolan 2 moles de un compuesto de la fórmula (9) con 2 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído; a continuación
- b') se hace reaccionar 1 mol de un compuesto de la fórmula (10) en ausencia de agua, en un disolvente inerte y a temperatura elevada; luego
20. b) se metilola el producto resultante con 2 a 3 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído;
25. y a continuación, eventualmente,

375176



c) se le esterifica todavía con 1 a 3 moles de un alcohol provisto de 4 átomos de carbono a lo sumo.

Al mismo tiempo es también posible separar los compuestos de fósforo de la fórmula (1) a (8) por otro procedimiento, en el que, primeramente,

5.

a) b') se monometilola con formaldehído o con un agente donador de formaldehído 1 mol de un compuesto de la fórmula (10) en cada uno de los dos grupos H_2N ;

10.

a continuación

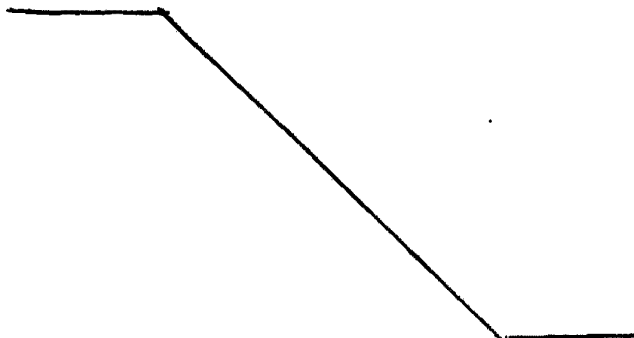
a') se hace reaccionar con 2 moles de un compuesto de la fórmula (9), en ausencia de agua, en un disolvente orgánico inerte y a temperatura elevada,

15.

y luego se hace reaccionar de la manera que se ha indicado antes con los componentes b) y, eventualmente, c).

20.

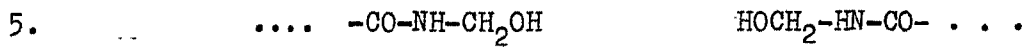
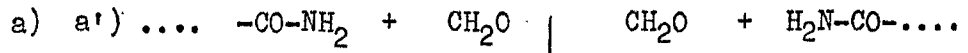
Esquemáticamente, ambas vías de reacción (de las que la primera es la preferida) pueden representarse así, por ejemplo:



375176



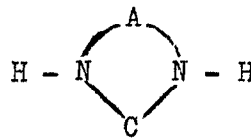
Vía 1:



eventualmente eterificación

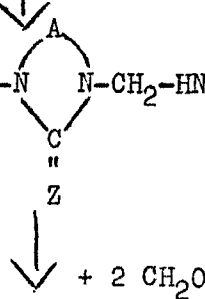
10.

b')

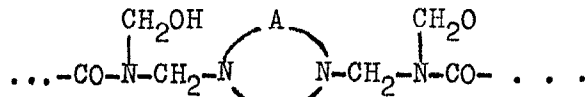


15.

b)



20.



25.

c)

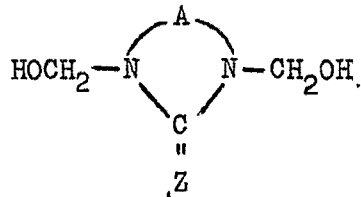
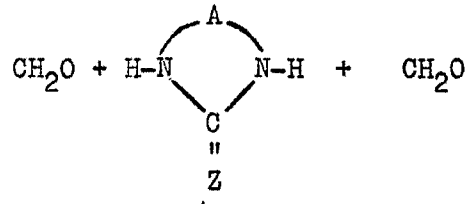
eventualmente, eterificación

375176

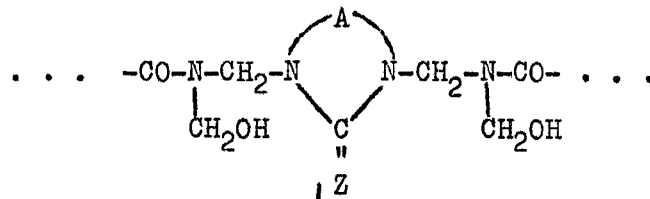
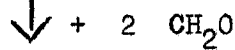
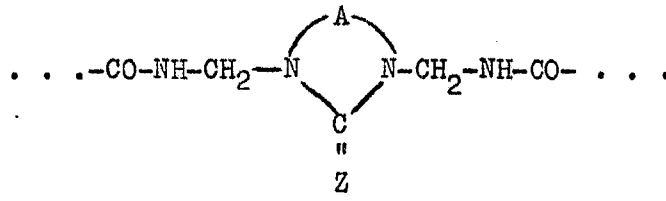
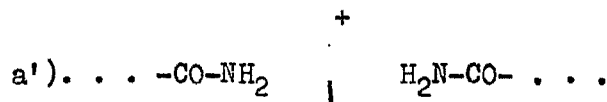


Vía 2:

a) b')



eventualmente, eterificación



c)

eventualmente, eterificación

375176

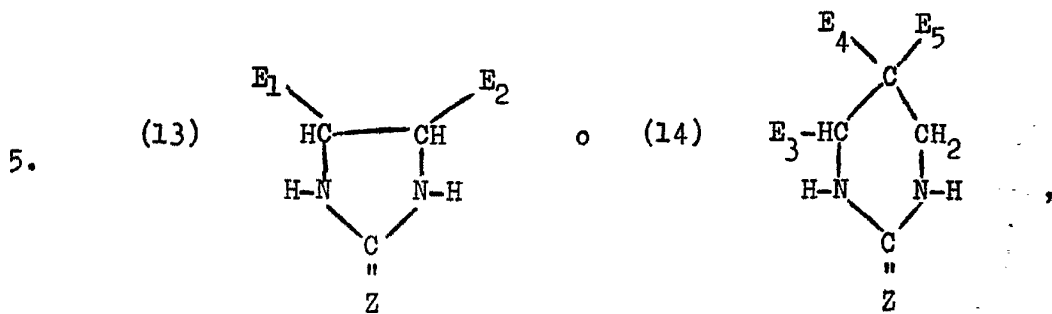


- Por otra parte, los compuestos de fósforo de la fórmula (1) pueden prepararse también en una sola etapa, haciendo reaccionar simultáneamente entre sí los componentes a'), b') y b). A continuación puede también aquí esterificarse, si se quiere. De preferencia, se actúa aquí, igual que en las metilolaciones del procedimiento de varias etapas, en presencia de un catalizador básico.
- 5.
- En ocasiones, el compuesto metilólico o el éter respectivo del componente a') o del componente b') puede hacerse reaccionar también en presencia de un catalizador ácido (como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o, preferentemente, ácido p-toluensulfónico) con el componente b') o respectivamente el componente a'). De conveniencia, el agua formada se destila en esta reacción azeotrópicamente.
- 10.
- 15.
- Por lo general, la reacción se deja transcurrir a la temperatura de ebullición del disolvente orgánico empleado (por ejemplo, benceno, tolueno o xileno), o sea, preferentemente, a temperaturas de 60 a 150° C.
- 20.
- Las metilolaciones con formaldehído o con un agente donador de formaldehído (de preferencia el paraformaldehído) se realizan por métodos conocidos, preferentemente en presencia de un catalizador básico (como, por ejemplo, óxido de magnesio, hidróxido sódico, hidróxido potásico o metóxido sódico) y a temperaturas de 50 a 100° C.
- 25.
- La metilolación del producto de condensación a) puede efectuarse en presencia del disolvente orgánico o después de haber eliminado éste y también puede efectuarse con formaldehído



375176

Los productos de partida preferidos de la fórmula (10) corresponden a la fórmula

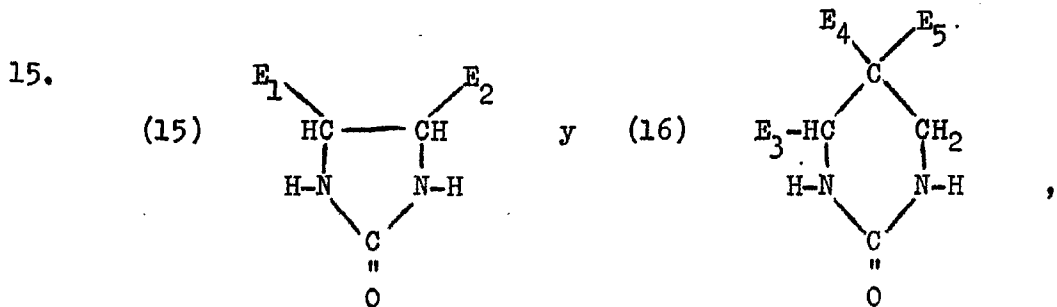


donde los radicales

10.

E_1 a E_5 y Z tienen el mismo significado que antes.

De estos compuestos resultan particularmente idóneos los de las fórmulas



20.

donde los radicales

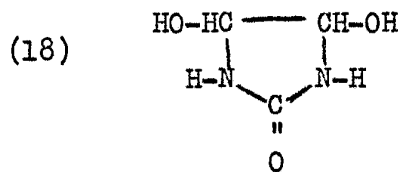
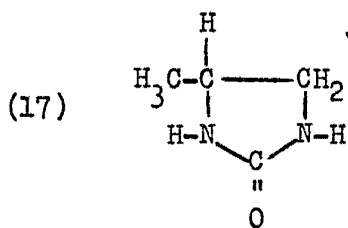
E_1 a E_5 tienen el mismo significado que antes.

Particular interés presentan aquí la etilenurea y la propilenurea. Pero también entran en cuenta compuestos que corresponden, por ejemplo, a una de las fórmulas siguientes:

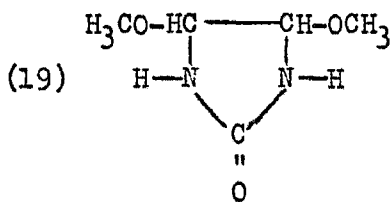
25.



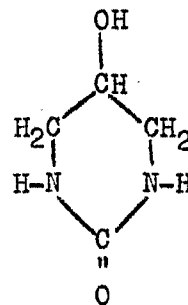
375176



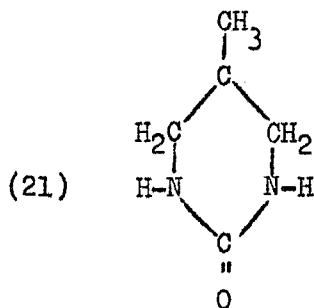
5.



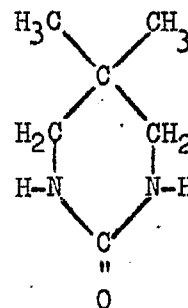
(20)



10.



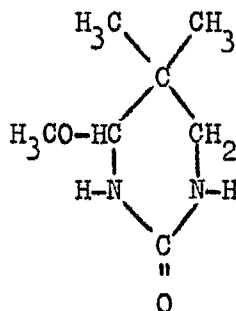
(22)



15.

20.

(23)



25.

375176



- El invento atañe también 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
5. contiene a lo menos un compuesto de fósforo de una de las fórmulas (1) a (8) y eventualmente un precondensado aminoplástico endurecible, secarse a continuación los materiales y sometérselos a un tratamiento a temperatura elevada.
10. Para la incombustibilización y el antiarrugamiento de materiales textiles celulósicos se emplean, especialmente los compuestos de fósforo de la fórmula (1). Los compuestos de fósforo de las fórmulas (2) a (5) gozan de preferencia, y el procedimiento para la incombustibilización y el antiarrugamiento tiene interés muy especial cuando se emplean los compuestos de las fórmulas
15. (7) u (8).
- Es ventajoso que el pH de las preparacio-
20. nes 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 clorhídrico o, de preferencia, el ácido ortofosfónico.
25. 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

375176



- facilidad (por ejemplo, aun sin calentamiento), por hidrólisis. Como ejemplos cabe señalar aquí el tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el oxiclорuro de fósforo, el cloruro de tionilo, el cloruro de sulfurilo, el cloruro de tricianógeno, el cloruro de acetilo y el cloruro de cloroacetilo. Estos compuestos dan en la hidrólisis productos de escisión exclusivamente ácidos (por ejemplo, ácido cianúrico y ácido clorhídrico). Puede 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 ejemplo, en lugar del ácido clorhídrico o del ácido ortofosfórico solos, una mezcla de ácido clorhídrico y ácido ortofosfórico (de conveniencia en la proporción molecular de 5 : 1) que corresponda al pentacloruro de fósforo.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las preparaciones para la incombustibilización y el antiarrugamiento pueden contener también un catalizador ácido latente para la aceleración del endurecimiento del precondensado aminoplástico eventualmente presente y para la reticulación de los compuestos de la fórmula (1). En calidad de catalizadores ácidos latentes son utilizables los catalizadores 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.
- 20.
- 25.



375176

- Además de los compuestos de la fórmula (1) y de los aditivos necesarios para el ajuste del pH, las preparaciones utilizables según este invento pueden contener todavía otras materias. En calidad de solubilizantes, han demostrado ser favorables los disolventes orgánicos solubles en agua, como los alcoholes (por ejemplo, el etanol). La adición de precondensados aminoplásticos es ventajosa para lograr un buen apresto incombustibilizante resistente al lavado, pero no es estrictamente necesaria.
- 5.
10. 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-sustituidas (por ejemplo, la N-butilmelamina), las N-trihalogen-metilmelaminas, lo mismo
15. que la amelina, las guanaminas (por ejemplo, la benzoguanamina o la acetoguanamina) o también diguanaminas. Entran además en cuenta: las alquil- o aril-ureas y -tioureas, las alquilen-ureas o -diureas (por ejemplo, etilenurea, propilenurea o acetilendiurea) o en particular la 4,5-
20. dihidroxiimidazolidona-2 y los derivados de ella (por ejemplo, la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 substituida 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 de
25. la melamina. Los productos más valiosos resultan por lo

375176



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.

5. También los éteres de estos precondensados aminoplásticos pueden emplearse junto con los compuestos de la fórmula (3). Son ventajosos, por ejemplo, los éteres de alcoholes (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 dimetilico de pentametilolmelamina.

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

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



375176

- 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 desgarró y la resistencia al frote del material fibroso tratado.
- 5.
- Otra adición que cabe citar, en muchos casos ventajosa, es un aprestante ablandador, por ejemplo una emulsión acuosa de polietileno o de copolimerizados de etileno.
- 10.
- El contenido de la preparación acuosa en compuestos de la fórmula (1) se mide de conveniencia de modo que se aplique del 15 al 40 % al material que se trata.
- En este punto hay que tener en cuenta que
- 15.
- 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 200 a 700 g por litro, y preferentemente de 300 a 500 g por litro, del
- 20.
- compuesto de fósforo de la fórmula (1).
- 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
- 25.



375176

perjudiciales.

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

5. 1 a 10 % respecto a la cantidad del compuesto de la fórmula (1). Lo mismo cabe decir de un eventual ablandador, para el que las cantidades respectivas pueden ser igualmente de 1 a 10 %.

10. 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. De preferencia se actúa con género

15. 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. Sobre poliéster-algodón, seda artificial de viscosa y en particular algodón, se logran

20. efectos ignífugos particularmente buenos.

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

25. (por ejemplo, entre 130 y 200° C y, preferentemente, entre 140 y 170° C), cuya duración puede ser tanto más breve

375176



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.

5. Cuando 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.
10. Como ya se ha indicado, pueden por el procedimiento aquí expuesto obtenerse aprestos ignífugos y antiarrugantes que se conservan en alto grado aún después de lavado repetido o de limpieza química y que no ocasionan ninguna merma intolerable de las propiedades mecánicas textiles del material tratado.
15. 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 aun sin el empleo conjunto de precondensados aminoplásticos. 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.
20. En los ejemplos que siguen, en tanto no se indique otra cosa, los porcentajes y las partes son unidades en peso.
- 25.



375176

Los volúmenes se refieren a las partes en peso como el mililitro al gramo.

EJEMPLO 1

- En un agitador de 500 volúmenes, provisto de
5. termómetro, refrigerador de reflujo y separador de agua, se suspenden en 200 partes de tolueno 139 partes (0,5 moles) de amida de ácido 3-(bis-2-cloroetilfosfona)-propiónico, 15,4 partes (0,5 moles) de paraformaldehído al 97,5 %, 21,5 partes (0,25 moles) de etilenurea y 2 partes de metilato sódico en polvo y se trata la suspensión durante una
10. hora a 100° C de temperatura interna. Luego se eleva la temperatura hasta la de reflujo del tolueno y se va eliminando azeotrópicamente el agua originada en la condensación, que se recoge en el separador de agua. En el curso
15. de 3 horas se obtiene la cantidad teórica de 9 partes de agua. Transcurrido dicho tiempo, la reacción queda terminada y ya no se obtiene más agua.

- Un tercio de este producto de condensación se
20. descarga en vacío del tolueno y el residuo (73 partes) se disuelve en caliente en 350 partes de n-butanol y se filtra para separar las porciones insolubles. Del filtrado se exige en vacío el n-butanol. Residuo: 58 partes de un jarabe viscoso.

25. Se vuelve a disolver este jarabe en 300 partes de



375176

- etilenurea (91,5 %) en 800 partes de benceno y seguidamente se deshidrata. Se obtienen 16 partes de agua. Luego se añaden 880 partes (4 moles) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-metilolpropiónico y 5 partes de
5. monohidrato de ácido p-toluensulfónico y se deja reaccionar a temperatura de reflujo. Se origina así en 14 horas un total de 74 partes de agua de condensación, que se recoge en el separador de agua. Al cabo de dicho tiempo ya no se forma más agua. Se destila entonces el benceno
10. en vacío, se enfría hasta 40° C y se agregan 330 partes de solución acuosa de formaldehído (al 36,4 %). Luego se calienta a 60° C y se metilola durante tres horas con un pH de 8,5 a 9. El pH se mantiene constante por adición sucesiva de un total de 17 partes de solución de hidróxido
15. sódico al 40 %. Después del enfriamiento, se obtienen 1360 partes de un producto límpido, incoloro y poco viscoso, que corresponde en esencia a la fórmula (7) y que presenta un contenido de materia sólida del 82 %.

20. EJEMPLO 3

- En un agitador de 2000 volúmenes, provisto de separador de agua y termómetro, se ponen en reflujo, con agitación rápida, 660 partes (3 moles) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-metilolpropiónico al 96 %, 150 partes
25. (1,5 moles) de propilenurea y 4 partes de monohidrato de ácido p-toluensulfónico en 500 partes de benceno. En el



375176

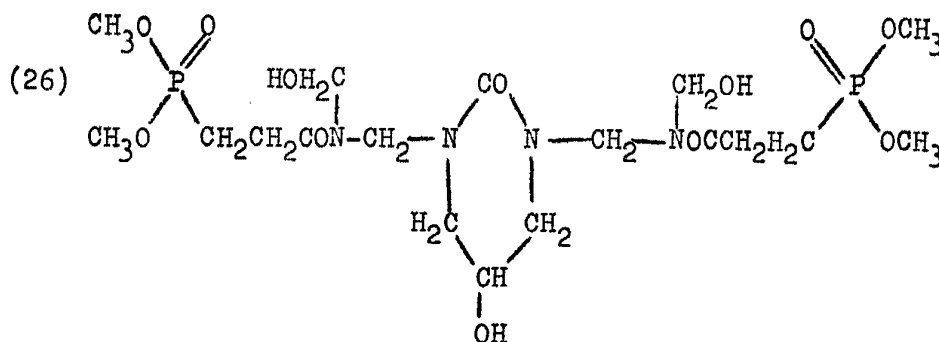
- curso de 24 horas se forma de esta manera un total de 47 partes de agua de condensación, que se recoge en el separador de agua. Transcurrido dicho tiempo ya no se forma más agua. Se destila entonces el benceno todo lo posible
5. y se enfría hasta 50° C. A continuación se añaden 247 partes de solución acuosa de formaldehído (al 36,4 %) y se metilola durante 3 horas a 60° C y con pH de 8,5 a 9. El pH se mantiene constante por adición sucesiva de un total de 10 partes de solución de hidróxido sódico al 40 %. Después del enfriamiento, se obtienen 980 partes de un producto límpido, incoloro y poco viscoso, que corresponde en esencia a la fórmula (8) y que presenta un contenido de materia sólida de 71,7 %.
- 10.
15. EJEMPLO 4
- En un agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de termómetro, refrigerador de reflujo y separador de agua, se suspenden en 200 partes de tolueno 211 partes (1 mol) de amida de ácido (3-dimetilfosfeno)-metilolpropiónico, 58 partes (0,5 moles) de hidroxipropilenurea y 1,5 partes de monohidrato de ácido p-toluensulfónico y se condensa la suspensión a la temperatura de reflujo del tolueno. El agua que se va formando se separa azeotrópicamente y se recoge en el separador de agua. Al cabo de 5
- 20.
25. horas queda terminada la reacción y se ha obtenido la cantidad de agua calculada teóricamente (18 partes). Después del



375176

- enfriamiento hasta 60° C, se añaden 82,4 partes (1 mol) de una solución acuosa de formaldehído al 36,4 % y se aspira el tolueno que se ha segregado en la superficie de la solución acuosa formada. En lugar del separador de agua se aplica ahora a la instalación un electrodo de pH. A continuación se metilola durante 4 horas a 60° C, mientras se mantiene el pH entre 8,5 y 9 por adición gradual de un total de 14 partes de solución de hidróxido sódico al 30 %. Luego se elimina en vacío el tolueno restante y se filtra a la temperatura ambiente. Se obtienen 305 partes de un producto siruposo, soluble en agua, que contiene 90 % de substancia activa y que, a juzgar por el índice averiguado de formaldehído, corresponde en esencia a la fórmula

15.



20.

EJEMPLO 5

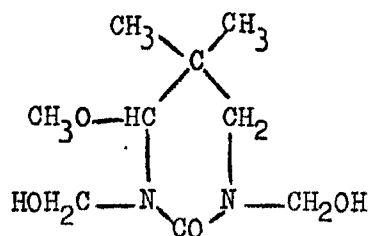
- En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 4 se suspenden en 200 partes de benceno 211 partes de amida de ácido (3-dimetilfosfeno)-metilolpropiónico, 59 partes

25.

375176



(28)

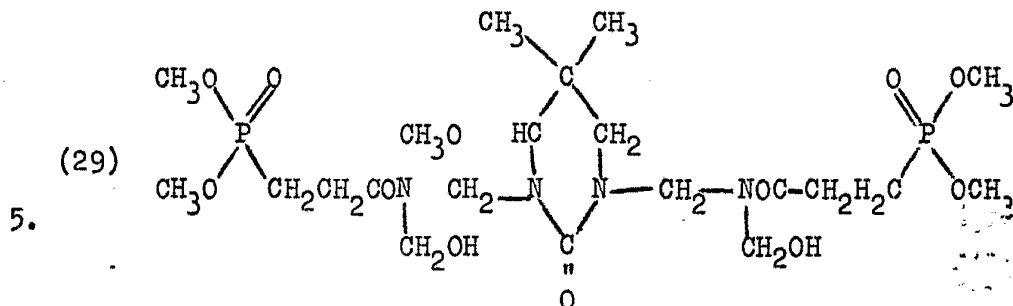


5. y 1,25 partes de monohidrato de ácido p-toluensulfónico y se condensa la suspensión a la temperatura de reflujo del benceno. Se obtienen 128 partes de agua, de las que 109 partes proceden de la solución acuosa del producto de la fórmula. Resulta pues que se han obtenido 17 partes de agua por la reacción de condensación. Seguidamente
10. se enfría, se diluye con 200 partes de metanol, se filtra y se eliminan en vacío y a 50° C el benceno y el metanol. El producto de la condensación contiene todavía 4 partes de formaldehído combinado. Rendimiento: 287 partes.
15. En un agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de termómetro y electrodo de pH, se disuelven las 287 partes de producto de condensación obtenidas antes en 85 partes de una solución acuosa de formaldehído al 35,3 % (= 1 mol de CH₂O), se calienta la solución a 60° C y se metilola a esta temperatura durante 6 horas,
20. mientras se mantiene el pH entre 8,5 y 9 por adición de 4 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. Después del enfriamiento se obtienen 375 partes de una solución incolora, límpida y poco viscosa, que presenta un contenido de materia activa de 83 % y que a juzgar por el índice
25. averiguado de formaldehído corresponde en esencia a la

375176



fórmula:



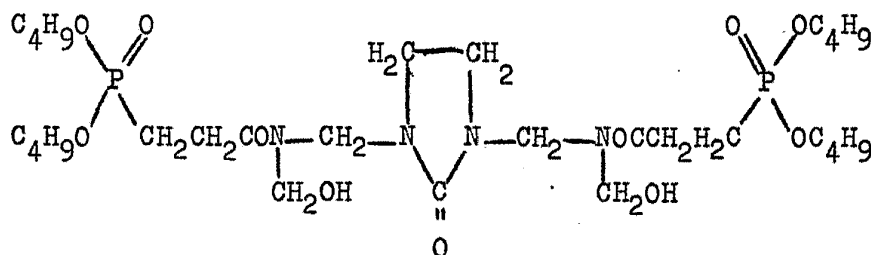
EJEMPLO 7

10.

De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 5, se condensan 295 partes (1 mol) de amida de ácido 3-(dibutilfosfono)-metilolpropiónico y 43 partes (0,5 moles) de etilenurea y se metilola consecutivamente con 30,8 partes de paraformaldehído al 97,5 %. Se obtiene un producto amarillento, poco viscoso, escasamente soluble en agua y que presenta un contenido de materia activa del 100 % prácticamente. Este producto corresponde en esencia a la fórmula

15.

20.



25.

375176



EJEMPLO 8

- En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 4 se suspenden en 200 partes de tolueno 152,4 partes (0,58 moles) de amida de ácido 3-(dialilfosfo-
5. no)-metilolpropiónico, 29 partes (0,58 moles) de propil-
lenurea, 0,78 partes de monohidrato de ácido p-toluensul-
fónico y 0,27 partes de hidroquinona y se condensa la
suspensión a la temperatura de reflujo del tolueno. Se
obtienen 10,5 partes de agua, lo que corresponde a la can-
10. tidad teórica. Después del enfriamiento hasta 60° C, se di-
luye con 200 partes de metanol, se filtra para separar
los vestigios de porciones insolubles y se eliminan a
50° C y en vacío el tolueno y el metanol. A continuación
se mezcla el producto de condensación siruposo con 17,8
15. partes (0,58 moles) de paraformaldehido al 97,5 % y
1,8 partes de metilato sódico en polvo y se metilola la
mezcla durante 2 horas a 100° C. Después del enfriamiento
se obtiene un producto muy viscoso, que es soluble en
agua y que presenta un contenido de materia activa del
20. 100% prácticamente.

A juzgar por el contenido averiguado de formal
dehido, el producto de la reacción corresponde en esencia
a la fórmula

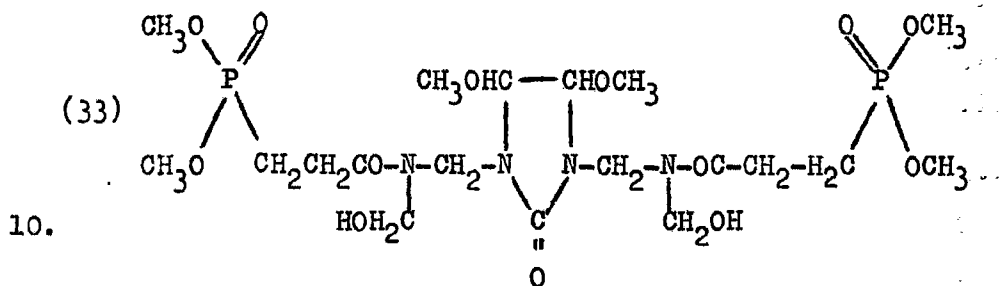


375176

en vacío y a 50° C el metanol y el tolueno. Se obtienen 136 partes de un producto sólido, que después de desmenuzado aparece en forma de polvo y es soluble en agua.

A juzgar por el índice averiguado de formaldehído, se

5. trata en esencia del compuesto siguiente:



EJEMPLO 11

15. En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 4 se suspenden en 200 partes de tolueno 181 partes (1 mol) de amida de ácido 3-(dimetilfosfona)-propiónico, 51 partes (0,5 moles) de etilentiourea, 30,8 partes (1 mol) de paraformaldehído al 97,5 % y 4 partes de metilato sódico en polvo y se trata la suspensión durante una hora a 100° C de temperatura interna.

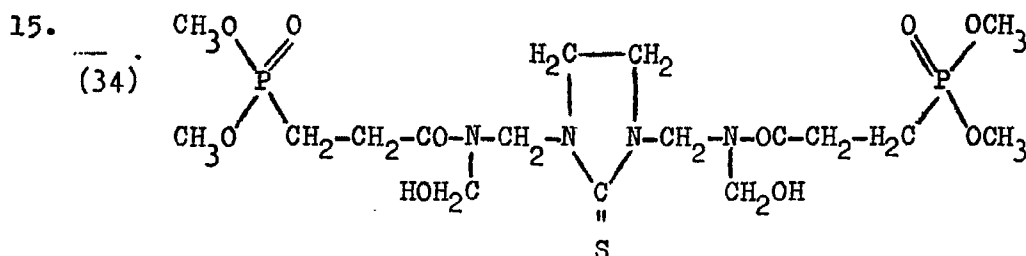
20. Luego se eleva la temperatura hasta la de reflujo del tolueno y se va excluyendo azeotrópicamente el agua originada en la condensación, la cual se recoge en el separador de agua. En el curso de 3 horas se obtiene la cantidad teórica de agua, de 18 partes. Transcurrido dicho tiempo, la reacción queda terminada y ya

25. no se origina más agua.

375176



- Se enfría entonces hasta 100° C y se añaden otras 30,8 partes (1 mol) de paraformaldehído al 97,5 %, lo mismo que otras 3 partes de metilato sódico en polvo, y se prosigue el tratamiento a 100° C durante 1½ horas. Luego se enfría y se diluye con 200 partes de metanol, lo que origina una suspensión sirupsosa, difícilmente filtrable. Después de eliminar el metanol y el tolueno en vacío y a 50° C, se obtiene un producto muy viscoso, de blancura opalina, que es soluble en agua con un poco de turbiedad.
5. El contenido de materia activa asciende prácticamente al 100 %. A juzgar por el contenido averiguado de formaldehído, se trata en esencia del compuesto siguiente:
- 10.



20.

EJEMPLO 12

Se repite el Ejemplo 9, con la excepción de efectuarse la reacción esterificante en presencia de 220 partes de n-butanol (en lugar de 200 partes de metanol).

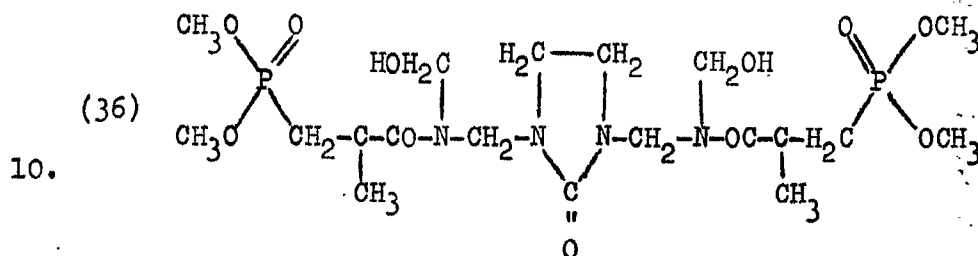
25.

El residuo es un producto amarillento, de viscosidad mediana, con un contenido de materia activa del 100 %

= 37 =
375176



presumiblemente porciones poliméricas) y se eliminan en vacío el tolueno y el metanol. Se obtiene un producto amarillo, muy viscoso, que es soluble en agua y que contiene prácticamente el 100 % de sustancia activa. A juzgar por el contenido averiguado de formaldehído, se trata en esencia de un compuesto de la fórmula:



EJEMPLO 14

15. En la instalación que se ha descrito en el Ejemplo 4 se hacen reaccionar de manera análoga a la que se ha expuesto en el Ejemplo 11, en 200 partes de tolueno, 45,25 partes (0,25 moles) de amida de ácido 3-(dimetilfosfona)-propiónico, 48,75 partes (0,25 moles)
20. de amida de ácido 3-(dimetilfosfona)-2-metil-propiónico, 21,5 partes (0,25 moles) de etilenurea, 15,4 partes (0,5 moles) de paraformaldehído al 97,5 % y 2 partes de metilato sódico en polvo. Se obtiene la cantidad teórica de agua.
25. La metilolación se lleva a cabo con 15,4 partes



375176

y se seca. Una parte del tejido se hierve por 5 veces, durante 30 minutos, en una solución que contiene 2 g de carbonato sódico y 5 g de jabón por litro de agua (= lavado SNV-4 por 5 veces).

5. Cada una de las piezas de tejido se ensaya luego respecto a la incombustibilidad y la resistencia al arrugamiento (prueba vertical según DIN 53 906). Los resultados de estas pruebas están también compendiados en la tabla I que sigue.





375176

Componentes	sin trata- miento	tratamiento con la preparación			
		A	B	C	D
Producto según el Ejemplo 2, g/l		480	480	-	-
Producto según el Ejemplo 3, g/l		-	-	520	520
Eter dimetílico de pentametilol melamina (al 60 %), g/l		-	80	-	80
Etanol		225	225	200	200
NH ₄ Cl g/l		5	5	5	5
<u>Resistencia a la inflamación</u>					
después de lavado final:					
Tiempo de combustión (en segundos) arde		0	0	0	0
Tiempo de ignición (en segundos)		0	0	0	0
Longitud de desgarró (en cm)		10,5	9,5	10	9
después de lavado SNV-4 por 5 veces:					
Tiempo de combustión (en segundos) arde		0	0	0	0
Tiempo de ignición (en segundos)		0	0	0	0
Longitud de desgarró (en cm)		10	9,5	13	9,5
<u>Resistencia al arrugamiento</u>					
Angulo de arrugamiento (promedio de 10 muestras)					
en seco [X]	69	95	-	79	-
en húmedo [X°]	57	122	-	139	-



375176

EJEMPLO 16

- Con uno de los baños acuñosos E a K de la tabla II que sigue se fulardea tejido de algodón, tejido de seda artificial de viscosa y tejido de poliéster y algodón. La absorción de líquido es de 80, 85 y 90 %, respectivamente. Se seca a temperatura de 70 a 80° C y a continuación se endurece durante 5 minutos a 145° C. Se lavan luego los tejidos durante 5 minutos y a temperatura de ebullición (para el algodón) o a 60° C (para la seda artificial de viscosa y la mezcla de poliéster y algodón), en una solución que contiene por litro 2 g de carbonato sódico anhidro, se enjuaga y se seca. Una parte del tejido se hierve (para el algodón) o se lava a 60° C (para la seda artificial de viscosa), por 5 veces y durante 30 minutos, en una solución que contiene 2 g de carbonato sódico y 5 g de jabón por litro de agua. (= 5 lavados SNV-4 o respectivamente SNV-3).

- Las diversas piezas de tejido se ensayan luego respecto a su resistencia a la inflamación (prueba vertical según DIN 53 906). Los tiempos de ignición son:
- | | | |
|-----|---------------------------------------|-------------|
| 20. | para el algodón | 6 segundos |
| | para la seda artificial de viscosa | 6 segundos |
| | para la mezcla de poliéster y algodón | 12 segundos |

25. Los resultados de esta prueba están asimismo compendiados en la tabla II.

375176

TABLA II



Componentes	sin tratamiento	Tratamiento con la preparación						
		E	F	G	H	I	J	K
Producto según el Ejemplo 2, g/l		400	-	-	-	-	-	-
Producto según el Ejemplo 4, g/l		-	390	-	-	-	-	-
Producto según el Ejemplo 5, g/l		-	-	430	-	390	-	-
Producto según el Ejemplo 6, g/l		-	-	-	460	-	400	-
Producto según el Ejemplo 8, g/l		-	-	-	-	-	-	430
éter dimetílico de pentame tilolmelamina (al 60 %) g/l		-	80	-	-	80	80	80
H ₃ PO ₄ (al 85 %) , g/l		30	30	30	30	30	30	30
<u>Resistencia a la inflamación</u>								
<u>Algodón</u>								
después de lavado final:								
Tiempo de combustión (en segundos)	arde	0	0	0	-	0	0	0
Longitud de desgarro (en cm)		10	9	9,5	-	9	9	9,5

= 43 375176



TABLA II (continuación)

Componentes	sin trata- miento	Tratamiento con la preparación						
		E	F	G	H	I	J	K
+ después de lavado SNV-4 por 5 veces:								
Tiempo de combustión (en segundos)	arde	0	0	0	-	0	0	1
Longitud de desgarro (en cm)		11	9,5	9	-	8,5	10	11
<u>Seda artificial de viscosa</u>								
después de lavado final:								
Tiempo de combustión (en segundos)	arde	0	0	-	0	0	0	-
Longitud de desgarro (en cm)		8,5	10,5	-	9	8,5	9,5	-
+ después de lavado SNV-3 por 5 veces:								
Tiempo de combustión (en segundos)		-	-	-	1,5	0	0	-
Longitud de desgarro (en cm)		-	-	-	10	9	8	-
<u>Mezcla de poliéster y al- godón</u>								
después de lavado final:								
Tiempo de combustión (en segundos)	arde	-	0	-	-	0	0	-
Longitud de desgarro (en cm)		-	14	-	-	13,5	13,5	-



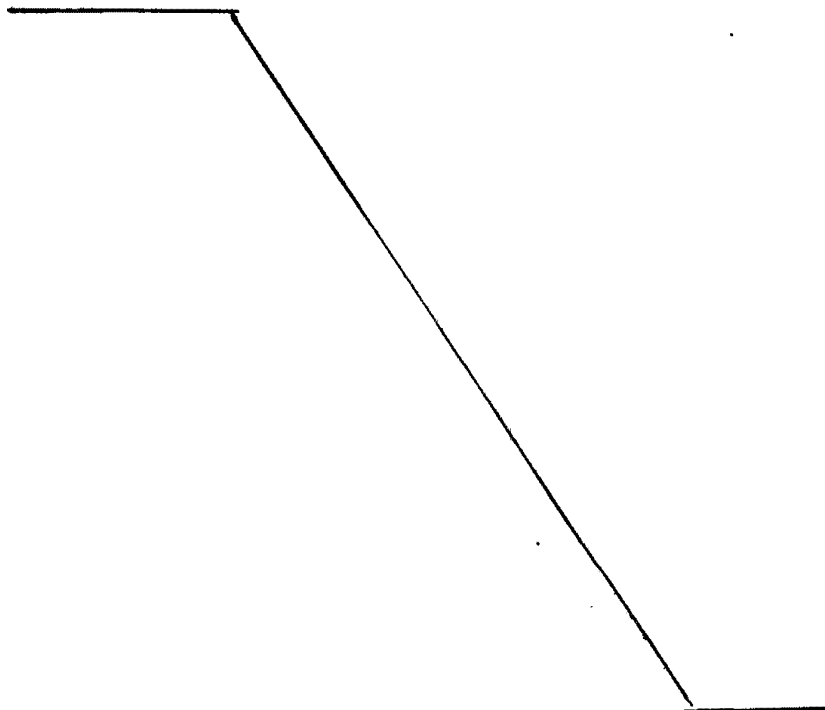
375176

EJEMPLO 17

Con uno de los baños acuosos L a Q de la tabla III que sigue se fulardea un tejido de algodón. La absorción de líquido asciende al 80 %. Se seca a temperatura de 70 a 80° C y a continuación se endurece durante 5 minutos a 145° C. Luego se lava el tejido durante 5 minutos y a temperatura de ebullición en una solución que contiene por litro 2 g de carbonato sódico anhidro, se le aclara y se le seca.

10.

A continuación se ensayan las diversas piezas de tejido respecto a la resistencia a la inflamación (prueba vertical según DIN 53 906, 6 segundos de tiempo de ignición). Los resultados de este ensayo están compendiados en la tabla III.



= 45 =

375176

TABLA III



Componentes	sin tratamiento	Tratamiento con la preparación					
		L	M	N	O	F	Q
Producto según el Ejemplo 1, g/l		490					
Producto según el Ejemplo 4, g/l			435				
Producto según el Ejemplo 9, g/l				355			
Producto según el Ejemplo 10, g/l					355		
Producto según el Ejemplo 12, g/l						425	
Producto según el Ejemplo 13, g/l							385
Eter dimetílico de pentametilolmelamina (al 60 %), g/l		80	-	80	80	80	80
H ₃ PO ₄ (al 85 %) g/l		30	30	30	30	30	30
pH de la preparación		2,2	2,2	2,7	2,4	3,2	2,8
<u>Resistencia a la inflamación</u>							
después de lavado final:							
Tiempo de combustión (en segundos)	arde	0	0	0	0	0	0
Longitud de desgarro (en cm)		10,5	11,5	11	9,5	10	9

375176

EJEMPLO 18

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

5.

El ensayo de las diversas piezas de tejido (prueba vertical según DIN 53 906) indica que con las preparaciones R a U se logra un buen efecto ignífugo.

TABLA IV

10.

Componentes	Preparación			
	R	S	T	U
Producto según el Ejemplo 7, g/l	460			
Producto según el Ejemplo 11, g/l		400	350	
Producto según el Ejemplo 14, g/l				375
Eter dimetílico de pentametilolme lamina (al 60 %) g/l	80	-	80	80
H ₃ PO ₄ (al 85%) g/l	30	30	30	30
pH de la preparación	2,8	1,9	2,3	2,7

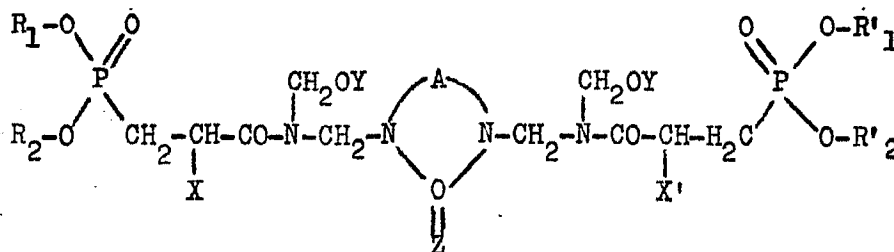
47 =
375176



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes núms. 123/69 del 7.1.69 y 17667/69 del 27.11.69.

1. Procedimiento para la incombustibilización y el arrugamiento de materiales de fibra celulósicos, caracterizado por aplicarse a estos materiales una preparación acuosa que contiene un compuesto de fósforo, a lo menos, de la fórmula
- 5.



10. en la que

R_1 , R_2 , R'_1 y R'_2 denotan cada uno un radical alquí-
lico, alquenílico 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;

- 15.

A significa un radical alquilénico con 2 a 3

375176



átomos de carbono, eventualmente substituido por grupos de alquilo inferior, alcoxilo inferior o hidroxilo;

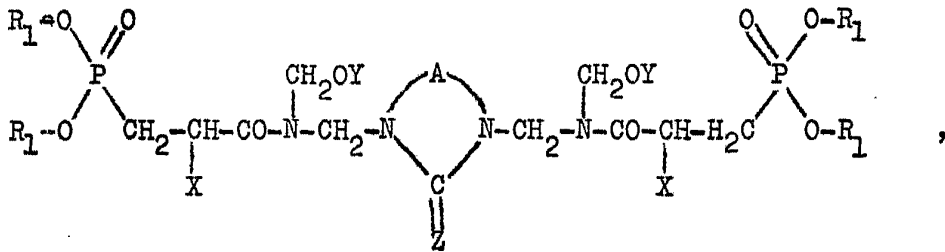
Z significa un átomo de oxígeno o de azufre; e

5. Y significa un radical alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o, preferentemente, un átomo de hidrógeno,

y eventualmente un precondensado aminoplástico endurecible, se-
carse a continuación los materiales y sometérseles a un trata-

10. miento a temperatura elevada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado por emplearse un compuesto de fósforo de la fór-
mula



20. en la que

R₁, X, Y, A y Z tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

375176



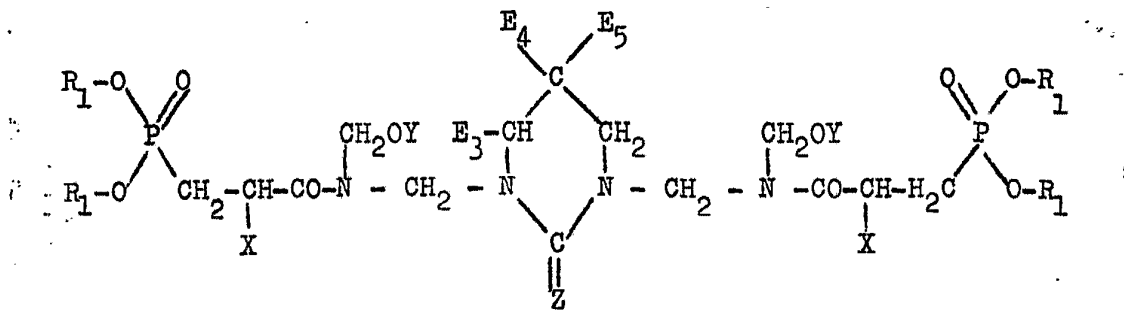
en la que

R_3 significa un radical metílico o etílico;

Y_1 significa un radical metílico o, preferentemente, un átomo de hidrógeno; y

5. E_1 y E_2 tienen el mismo significado que en la reivindicación 3.

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



en la que

15. R_1 , X, Y y Z tienen el mismo significado que en la reivindicación 1;

E_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metoxílico;

E_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico; y

20.

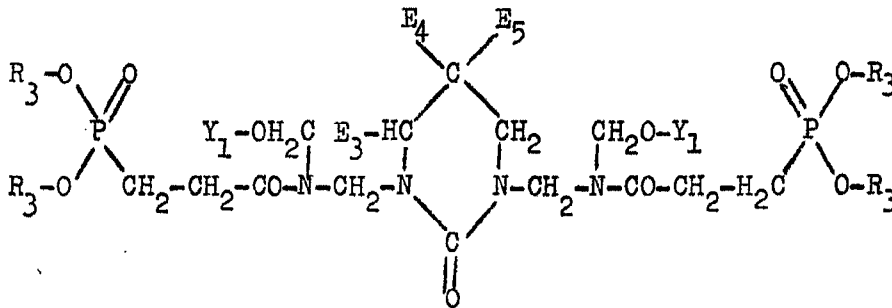
375176



E₅ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico o hidroxílico.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse un compuesto de fósforo de

5. la fórmula



10. en la que

R₃ significa un radical metílico o etílico;

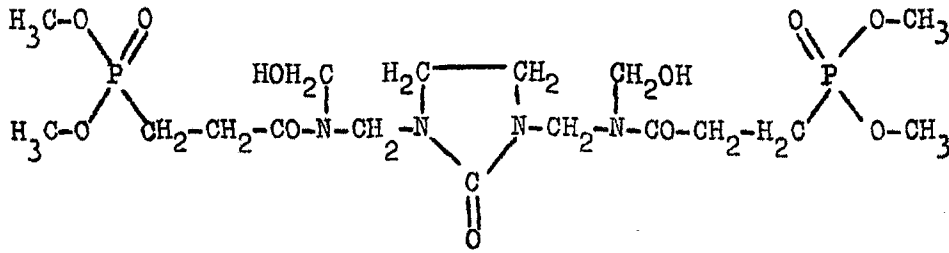
Y₁ significa un radical metílico o, preferentemente, un átomo de hidrógeno; y

E₃, E₄ y E₅ tienen el mismo significado que en la reivindicación 5.

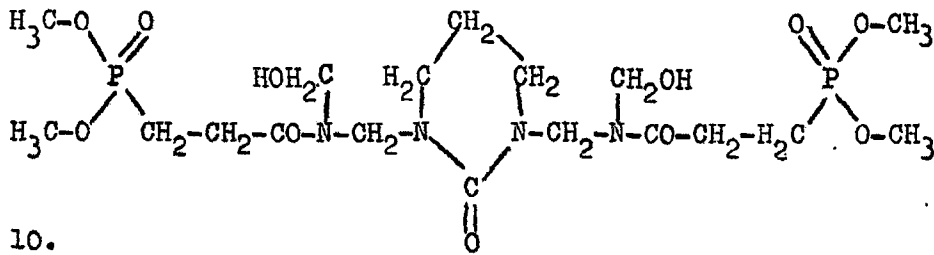
15.

7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse el compuesto de fósforo de la fórmula

375176



5. 8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse el compuesto de fósforo de la fórmula



10.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por ser menor de 5 el pH de la preparación.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por contener la preparación de 200 a 700 g/l del compuesto de fósforo.



375176

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por secarse el material de fibra a temperaturas hasta 100°C y someterseles a un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 100°C.
5. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por ajustarse con ácido ortofosfórico el pH de la preparación.
13. Procedimiento para la incombustibilización y el antiarrugamiento de materiales de fibra celulósicos.
10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 53 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 5 de Enero de 1969

p.a.

JAIME ISERN

P. B. I.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ