





378029

en la que

$R_1$  y  $R_2$

significan cada uno un radical alquílico, alquénico o haloalquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo,

5.

mientras que

X significa un radical metílico o, de preferencia, un átomo de hidrógeno,

c') formaldehído o un agente donador de formaldehído y

10.

d') eventualmente, un alcohol con 4 átomos de carbono a lo sumo; y

b) a lo menos un triéster de ácido fosfórico polihalo-genado, alifático o aromático (de preferencia, un éster trialquílico, o triarílico de ácido fosfórico),

15.

secarse los materiales así tratados y someterlos a un tratamiento térmico.

20.

Los productos de reacción a) empleados para el procedimiento de este invento pueden obtenerse por reacción de los componentes a'), b'), c') y eventualmente d') en los más diversos ordenes de sucesión. Por ejemplo, es posible hacer reaccionar primeramente entre sí los componentes a'), b') y c'), al mismo tiempo, y a continuación si se quiere, etericificarlos todavía con el componente d').

25.

Otra posibilidad consiste en hacer reaccionar el componente a') con el componente c'), luego con el componente b') y a continuación, si se quiere, con el componente d'). Asimismo pueden obtenerse los productos de reacción a) haciendo reaccionar el componente a') con el componente c'), luego con el componente d') y a continuación con el componente b').

30.

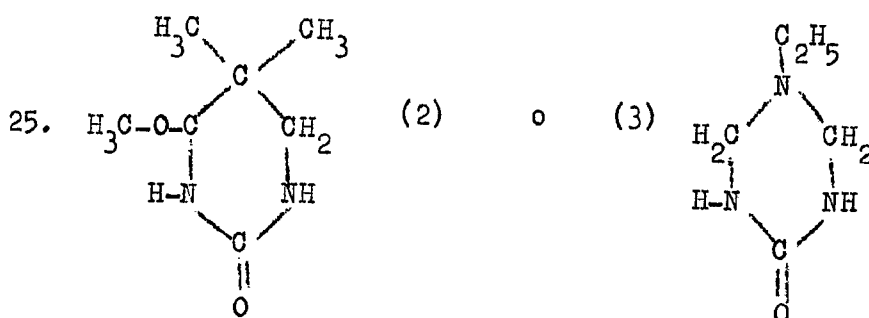
Se llega además a tales productos de reacción a) si se hacen reaccionar primeramente los componentes a') y b'), cada uno de por sí, con el componente c'), se hacen reaccionar luego

378029



- ambos productos de reacción entre sí y a continuación, si se quiere, se los hace reaccionar todavía con el componente d'). También es posible hacer reaccionar el componente b') con el componente c') y eventualmente con el componente d') y luego hacer reaccionar con el componente a') el producto que así se ha originado.

- Compuestos de nitrógeno a lo menos dimetilolohles (= componente a') apropiados son los compuestos que pueden por adición de formaldehído transformarse en los llamados precondensados aminoplásticos endurecibles. Cabe mencionar las 1,3,5-aminotriacinas, como las melaminas N-sustituidas (por ejemplo, la N-butilmelamina, lo mismo que la emelina), las guanaminas (por ejemplo, formoguanamina, benzoguanamina ó acetoguanamina) o también las diguanaminas. Asimismo entran en cuenta; el biuret, la guanidina, la tiourea, las alquil- o aril-ureas y -tioureas, las alquilen-ureas o -diureas (por ejemplo, etilenurea, propilenurea o acetilendiurea), la 4,5-dihidroxi-imidazolidona-2 y sus derivados (por ejemplo, la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 sustituida en la posición 4 junto al grupo hidroxílico con el radical  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ). Asimismo entran en consideración los compuestos de nitrógeno cíclicos, por ejemplo los de las fórmulas



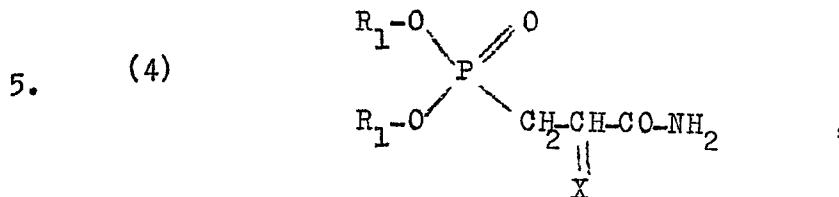
30. Se prefieren sin embargo las 1,3,5-triacinas sustituidas a lo menos por dos grupos amínicos primarios, la urea y el compuesto de la fórmula (2). Particular interés



378029

presenta la melamina.

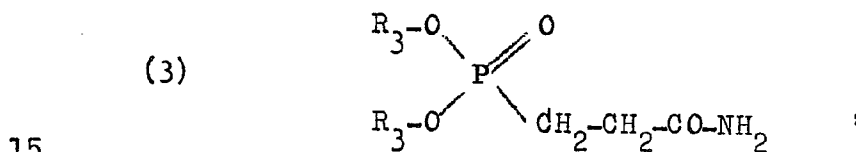
El componente b') corresponde de preferencia a la fórmula



en la que

R<sub>1</sub> y X tienen el significado ya expuesto.

10. Especial interés tienen los compuestos b') que corresponden a la fórmula



en la que

R<sub>3</sub> significa un radical etílico o metílico.

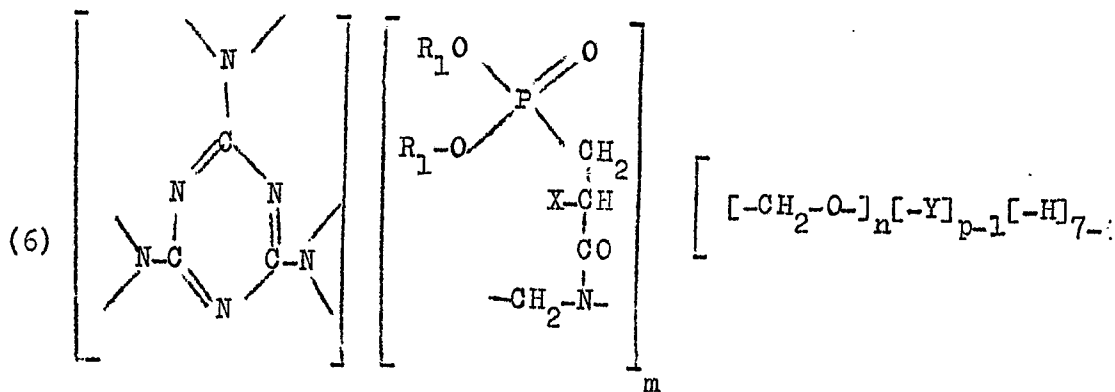
20. Entre los compuestos de la fórmula (5) se ha revelado como particularmente ventajosa la amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico.

25. Han demostrado ser componentes a) de buena aptitud en el procedimiento de este invento sobre todo los productos de reacción de hexametilolmelamina o éter pentamético de hexametilolmelamina y amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y, eventualmente, formaldehído.

Otros componentes a) preferidos son los productos de reacción de dimetilol- o hexametilol-melamina y metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico.

30. Los productos de reacción a) pueden corresponder también a la fórmula

378029



en la que

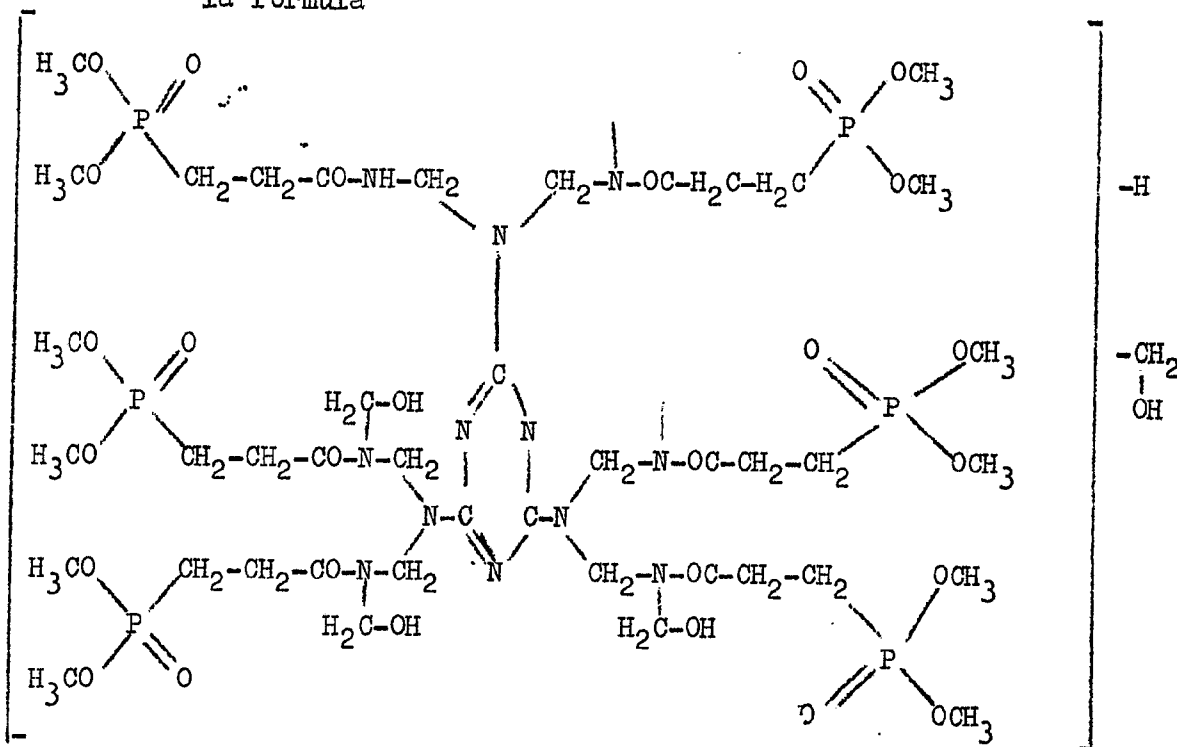
$\text{R}_1$  y X  
Y

tienen el significado ya expuesto,  
significa un grupo alquílico con 4 átomos de  
carbono a lo sumo; y

$\underline{m}$ ,  $\underline{n}$  y  $\underline{p}$

significan cada uno un número entero positivo;  
 $\underline{m}$ , por valor de 4 a 6;  $\underline{n}$ , por valor de 3 ó 4;  
y  $\underline{p}$ , por valor de  $n + 1$  a lo sumo.

Puede tratarse aquí, por ejemplo, del compuesto de  
la fórmula







378029

- agua forme un aceótropo, se condensa un compuesto de la fórmula (1) con una 1,3,5-triacina que contenga a lo menos dos grupos amínicos primarios, con tal de que los grupos  $H_2N$  de uno de estos dos componentes de partida estén metilolados, se re-
5. metilola con formaldehido o un agente donador de formaldehido, a temperatura alta y eventualmente en presencia de un catalizador básico, y a continuación, si se quiere, se eterifica todavía con un alcohol que contenga 4 átomos de carbono a lo sumo.
10. Los productos de reacción a) que corresponden a la fórmula (8) se preparan de conveniencia monometilolando dos moles de un compuesto de la fórmula (1) con dos moles de formaldehido o de un agente donador de formaldehido, haciendo reaccionar a continuación con un mol de urea, tiourea, guanidina,
15. o biuret, en ausencia de agua y en un disolvente orgánico inerte, a temperatura elevada, remetilolando con formaldehido o un agente donador de formaldehido el producto de reacción resultante, a temperatura alta y eventualmente en presencia de un catalizador básico, y eterificando todavía, si se quiere, con un
20. alcohol de 4 átomos de carbono a lo sumo.
- Las remetilolaciones con formaldehido o con un agente donador de formaldehido (como el paraformaldehido se efectúan con ventaja a temperaturas hasta  $150^{\circ}C$ . En calidad de bases de acción catalítica que eventualmente se emplean al mismo tiempo
25. entran en cuenta, por ejemplo, el hidróxido sódico, el hidróxido potásico, el acetato sódico, el carbonato de magnesio o el óxido de magnesio.
- Una modalidad preferida para preparar los productos de reacción a) consiste en hacer reaccionar en la fusión (o sea
30. en ausencia de disolvente), a temperaturas de  $100$  a  $150^{\circ}C$ , un compuesto de la fórmula (1) con un componente a') metilolado, eventualmente eterificado.

378029



El componente b) puede consistir en triésteres poli-  
halogenados del ácido fosfórico, mixtos u homogéneos.

- En calidad de componente b) se emplean con prefe-  
rencia ésteres trialquílicos polihalogenados de ácido fosfó-  
rico. Son aptos en particular los ésteres trialquílicos de  
esta clase que contienen en el radical alquílico 4 átomos de  
carbono a lo sumo y en los cuales cada radical alquílico está  
substituído por 2 ó 3, átomos de halógeno (por ejemplo, áto-  
mos de bromo o de cloro). Cabe señalar aquí principalmente co-  
mo componente b) el fosfato de tris-(2,3-dibromo-2-cloropro-  
pilo), o, en particular, el fosfato de tris-(2,3-dibromopro-  
pilo). Pero al mismo tiempo cabe reseñar también los ésteres  
triarílicos, como los fosfatos tris-(polibromo-aromáticos),  
por ejemplo el fosfato polibromado de trifenilo o tricresilo.
- Las preparaciones acuosas para la ignifugación de  
materiales fibrosos de poliéster y celulosa contienen normal-  
mente de 15 a 40 % en peso del componente a) y 5 a 25 % en  
peso del componente b). Las preparaciones acuosas se obtienen  
por simple mezcla de los componentes a) y b) y adición de una  
cantidad respectiva de agua. En el estado sin diluir, las mez-  
clas de los componentes a) y b) son viscosas y al diluirlas  
con agua se originan emulsiones finamente dispersas, de buo-  
na estabilidad.
- Las preparaciones para la ignifugación pueden even-  
tualmente contener todavía otros aditamentos. Para lograr ma-  
yor depositación de substancia en los tejidos es ventajosa,  
por ejemplo, la adición de 0,01 a 0,05 % de unpolietilengli-  
col de peso molecular alto. Además, pueden agregarse a las  
preparaciones los ablandadores corrientes. Así, cuando al mis-  
mo tiempo se tiene que mejorar la inarrugabilidad del tejido  
en tratamiento, pueden añadirse a las preparaciones preconden

378029



- sados aminoplásticos, por ejemplo. También es posible la adición de catalizadores del endurecimiento (como cloruro de amonio, dihidroortofosfato de amonio, ácido fosfórico, cloruro de magnesio o nitrato de zinc), pero casi nunca es necesaria,
5. pues los productos de reacción que cabe emplearse según este invento se endurecen la mayoría de las veces por sí mismo a temperaturas altas. La adición de un emulgente suele ser superflua porque los productos de reacción fosforosos a) son en parte ya de por sí emulgentes muy eficaces para los ésteres polihalogenados de ácido fosfórico.
- 10.

- Los materiales de fibra pasibles de apresto ignífugo según este invento son preferentemente géneros textiles. Se emplean en particular tejidos mixtos de poliéster y celulosa en los que la porción de poliéster se refiere a la porción de celulosa como 1:4 a 2:1. Entran pues en cuenta, por ejemplo, los tejidos mixtos de poliéster y celulosa llamados
15. de 20/80, 26/74, 50/50 o 67/33.

- Las preparaciones se aplican pues a los materiales de fibra mixtos a base de poliéster y celulosa, lo cual puede efectuarse de manera ya conocida. De preferencia se actúa con género en piezas y se impregnan éstas en un fular de la construcción ordinaria, que se carga con la preparación a la temperatura del ambiente. Las porciones de celulosa de los materiales de fibra mixtos pueden proceder de celulosa natural o regenerada, por ejemplo, de lino, algodón, seda artificial
20. o lana celulósica.
- 25.

- El material fibroso así impregnado debe entonces secarse, lo cual se realiza convenientemente a temperaturas hasta 100° C. Luego se lo somete a un tratamiento térmico a temperaturas por encima de 100° C (por ejemplo, entre 130 y
30. 200° C; preferentemente, de 140 a 180° C) cuya duración pue-

378029



de ser tanto más brece cuanto más alta sea la temperatura. Esta duración del calentamiento es, por ejemplo, de 2 a 6 minutos a temperaturas de 180 a 140° C.

5. Un lavado ulterior con un agente aceptor de ácido (de preferencia, solución acuosa de carbonato sódico), por ejemplo a temperaturas desde 40° C hasta la de ebullición y durante 40 a 3 minutos, resulta conveniente cuando el medio de reacción es fuertemente ácido.

10. Por el procedimiento de este invento se obtienen materiales de fibra con resistencia muy buena y permanente a la inflamación.

15. En los ejemplos que sigue, los porcentajes y las partes son porcentajes en peso y partes en peso. Los volúmenes se refieren a las partes en peso como el centímetro cúbico al gramo,

Recetas de preparación

A.

20. En un matraz agitador de 500 volúmenes, provisto de refrigerador de reflujo y termómetro, se funden 181 partes (1 mol) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y se calienta la fusión a 120° C de temperatura interna, agitando. Se añaden luego 83,6 partes (0,2 moles) de éter pentametilico de hexametilmelamina, se ajusta la temperatura interna otra vez a 120° C y se agita por 15 minutos más, con lo cual la
25. temperatura interna desciende gradualmente hasta 100° C y al mismo tiempo se origina un manifiesto reflujo de metanol. Es más ventajoso no excluir este metanol, para que la viscosidad de la mezcla reaccional se mantenga a un nivel que permita todavía manejarla bien.

30. El producto de reacción A tiene el grado de condensación deseado cuando una muestra de unas 2,5 partes, mezcla-



378029

da con 1,5 partes de fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo) y agitada a mano con 6 partes de agua en el tubo de ensayo, da inmediatamente una emulsión lechosa, finamente dispersa. Se enfría entonces hasta la temperatura del ambiente el producto de la reacción; o bien, antes del enfriamiento, se le puede mezclar con la cantidad deseada de fosfato de tris-2,3-dibromopropilo y al mismo tiempo enfriarlo.

En ambos casos se obtiene un producto muy viscoso, que al ser mezclado con agua presenta reacción fuertemente básica.

B.

En un matraz agitador de 500 volúmenes, provisto de refrigerador de reflujo y termómetro, se mezclan 220 partes (1 mol) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico al 96 % con 23,25 partes (0,125 moles) de dimetilolmelamina y, agitando, se calienta la mezcla hasta 125°C de temperatura interna. Después de 10 minutos de agitación a esta temperatura, se inicia una gelificación, y entonces se añaden 50 partes de agua, que se introducen en el gel agitando al mismo tiempo que se enfría hasta la temperatura del ambiente. Se obtiene un producto gelatinoso, con 80 % de materia seca.

C.

En un matraz agitador de 500 cc, provisto de refrigerador de reflujo y termómetro, se mezclan 220 partes (1 mol) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico al 96% con 51 partes (0,17 moles) de hexametilolmelamina y se calienta la mezcla hasta 110-115°C de temperatura interna con agitación. Luego se eliminan en vacío y en el curso de 5 minutos las porciones metanólicas que están contenidas en la metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico. A continuación se trata durante 30 minutos a 125°C de temperatura interna y luego se enfría hasta la temperatura del ambiente.

= 12 =

378029



Se obtiene un producto muy viscoso, incoloro y límpido.

D.

- En un matraz agitador de 2500 volúmenes de capacidad, provisto de separador de agua, se suspenden 724 partes de amida de ácido 3-(dimetilfosfeno)-propiónico y 306,4 partes de hexametilolmelamina en 1000 partes de benceno. Se agregan todavía 9,6 partes de ácido p-toluensulfónico y se calienta hasta el punto de ebullición del benceno, mientras se separa aceotrópicamente el agua formada en la condensación y se la recoge en el separador de agua. A las 20 horas de reacción, no se forma ya más agua. Se obtienen 74 partes de ésta (calculado: 73 partes). A continuación se extrae el benceno en vacío, al mismo tiempo que se instilan gradualmente 400 partes de agua.

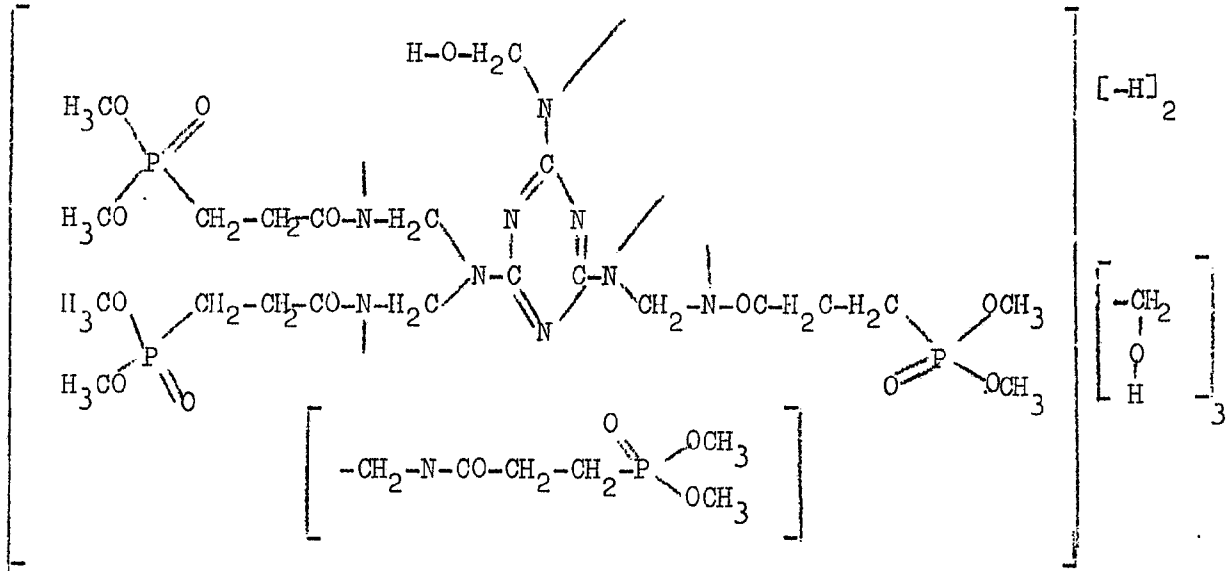
- A la solución turbia que queda se añaden 400 partes de formaldehído acuoso al 40 % y se metilola durante 4 horas a 60° C. Por medio de la adición a gotas de un total de 14,5 partes de solución de hidróxido sódico al 30 %, se mantiene un pH 8 a 8,5, que se controla constantemente con un electrodo de pH. Después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente, se obtienen 1640 partes de una solución opalina turbia, que se mantiene turbia aún después de una filtración. El contenido de substancia activa asciende al 62 %. Se hallan los índices de formaldehído siguientes:

- |     |                              |  |
|-----|------------------------------|--|
| 30. | CH <sub>2</sub> O total:     | 188 partes (de ellas, 68 partes de CH <sub>2</sub> O proceden de la hexametilolmelamina y 120 partes se utilizan para la metilolación) |
|     | CH <sub>2</sub> O libre:     | 58 partes  |
|     | CH <sub>2</sub> O combinado: | 130 partes   |



378029

Puede por lo tanto asumirse que mediante la metilolación se unen 62 partes de CH<sub>2</sub>O a los grupos -CONH- secundarios, lo que corresponde a un compuesto tetrametilólico de la fórmula siguiente:



E.

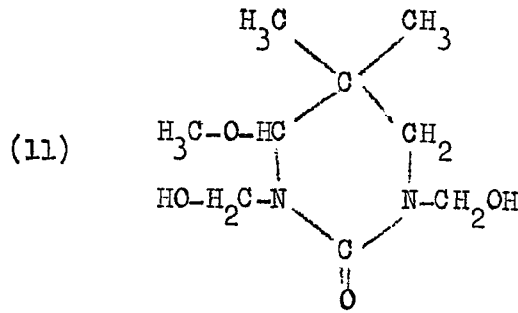
5. En un matraz agitador de 500 volúmenes, provisto de refrigerador de reflujo y termómetro, se mezclan 211 partes (1 mol) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico con 93,5 partes (0,5 moles) de benzoguanamina y se hace reaccionar la mezcla durante 30 minutos a 120-125° C de temperatura interna. Se obtiene un jarabe límpido, que después del enfriamiento se solidifica formando una pasta blanca.
- 10.

F.

15. En la instalación descrita en la receta E, se hacen reaccionar a temperatura interna de 115 a 120° C, durante 2 horas, 186 partes (0,88 moles) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico con 96 partes (0,44 moles) de un compuesto de la fórmula



378029



5.

Se obtiene un jarabe amarillo.

G.

- En la instalación descrita en la receta E, se hacen reaccionar a 100° C de temperatura interna, durante 30 minutos 271,5 partes (1,5 moles) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico, 31,5 partes (0,25 moles) de melamina, 46,2 partes (1,5 moles) de paraformaldehído al 96,5 % y 9 partes de una solución metanólica al 27 % de metilato sódico. Después del enfriamiento, se añaden 100 partes de agua y 160 partes de isopropanol y se filtra la solución formada para librarla de los vestigios de porciones insolubles. Luego se elimina en vacío y a 60° C la mezcla de agua e isopropanol, con lo que se obtiene un jarabe viscoso, prácticamente límpido.

20.

H.

- En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a temperatura de 100 a 105° C, durante 30 minutos, 217,2 partes (1,2 moles) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y 61,2 partes (0,2 moles) de hexametilolmelamina. Después del enfriamiento, se añaden 160 partes de metanol y 100 partes de agua y se filtra la solución formada, con adición de 5 partes de kieselgur, para librarlas de pequeñas cantidades de porciones insolubles. Luego se elimina en vacío y a 60° C la mezcla de agua y metanol, con lo cual se obtiene una resina de turbiedad opalina, incolora y muy viscosa.

30.



378029

I.

5. De la misma manera que en la receta H, se tratan 316,5 partes (1,5 moles) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y 76,5 partes (0,25 moles) de hexametilolmelamina. Se obtiene asimismo una resina incolora y muy viscosa.

J.

10. En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a temperatura de 125 a 130° C, durante 30 minutos, 271,5 partes (1,5 moles) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y 90 partes (0,75 moles) de dimetilolurea. Se obtiene un jarabe límpido, que después del enfriamiento se solidifica formando una pasta blanca.

K.

15. En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a temperatura de 120 a 130° C, durante una hora, 316,5 partes (1,5 moles) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y 75 partes (0,75 moles) de propilenurea. Se obtiene un jarabe amarillento y poco viscoso.

L.

20. En la instalación descrita en la receta E, se hacen reaccionar a 100° C, durante 90 minutos, 211 partes (1 mol) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y 93 partes (0,5 moles) de carbonato de guanidina con un grado de pureza del 97 %. Durante la reacción aparece un desprendimiento de CO<sub>2</sub>, el cual queda terminado después del tiempo de reacción que se ha indicado antes. Se obtiene un jarabe amarillo y muy viscoso.

M.

30. En un matraz agitador de cuatro tubuladuras y 200 volúmenes de capacidad, provisto de refrigerador de reflujo,

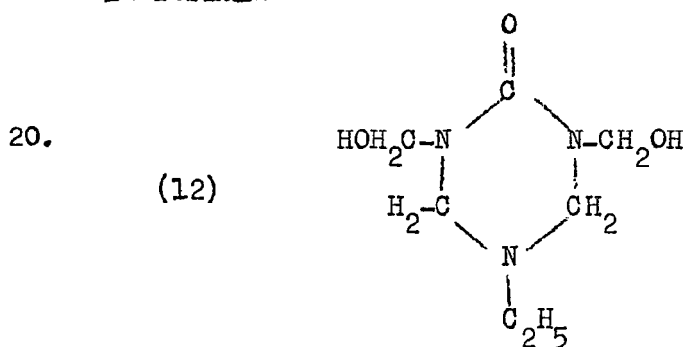


378029

- termómetro, tubo para la introducción de gas y electrodo de pH, se disuelven a 20° C, en 110 cc de metanol, 110 partes del producto de reacción que se ha descrito en la receta H y, agitando, se introduce gas clorhídrico hasta que el pH es de 2,5.
5. Luego se esterifica durante 3 1/2 horas a la temperatura de reflujo (72-73° C) y se mantiene el pH a 2,5-3,2. A continuación se enfría hasta 60° C, se neutraliza hasta pH 7,9 con carbonato sódico anhidro, se enfría hasta 20° C y se filtra la solución reaccional por un papel de filtro. El filtrado se vuelve a descargar del metanol en vacío y a 60° C. Se obtiene un jarabe ligeramente turbio y muy viscoso.
- 10.

N.

- En un matraz agitador de 500 volúmenes de capacidad, provisto de separador de agua, refrigerador de reflujo y termómetro, se calientan hasta el punto de ebullición 210 partes (0,5 moles) de una solución acuosa al 45 % de una triazona de la fórmula
- 15.



25. y 200 partes de benceno, mientras se elimina el agua aco-  
trópicamente. Se obtienen 122 partes de agua. Luego se extrae  
el benceno en vacío. El producto de la reacción contiene 18,5  
partes de CH<sub>2</sub>O. Se agregan entonces 130 partes de metilolami-  
da de ácido 3-(dimetilfosfo)propiónico, cantidad que equi-  
vale al CH<sub>2</sub>O hallado, y se trata la mezcla durante una hora  
30. a temperatura de 125 a 135° C. Después del enfriamiento, el  
producto de la reacción es una masa sólida y amarillenta.



378029

O.

En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a temperatura de 100 a 110° C, durante 70 minutos, 139 partes (0,5 moles) de amida de ácido bis-(2-cloroetilfosfono)-propiónico y 35,5 partes (0,25 moles) de éter pentametilico de hexametilmelamina (al 90 %). Se obtiene un producto de reacción siruposo.

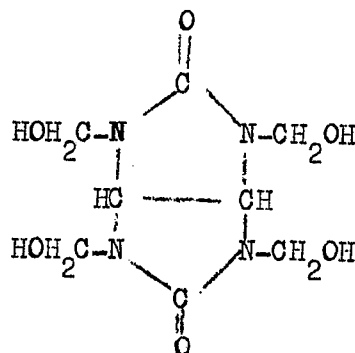
P.

En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a temperatura de 100 a 110°C, durante 75 minutos, 116,5 partes (0,5 moles) de amida de ácido 3-(dialilfosfono)-propiónico, 15,4 partes (0,5 moles) de paraformaldehido al 97,5 %, 1,75 partes de metilato sódico en polvo y 0,23 partes de hidroquinona. El producto resultante tiene un grado de metilolación de 88%.

Se agregan entonces 35,5 partes (0,25 moles) de un éter pentametilico de hexametilmelamina al 90% y se trata la mezcla a temperatura de 115 a 120° C durante 60 minutos más. Después de enfriar, se obtiene un jarabe amarillento.

Q.

En la instalación descrita en la receta E se calientan a 140° C de temperatura externa 152,5 partes (0,25 moles) de una solución acuosa al 43 % de tetrametilolacetilendiurea de la fórmula



(13)



378029

y 211 partes (1 mol) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfono)-propiónico y se destila el agua en vacío. La temperatura interna sube así en el curso de 25 minutos de 60° a 125 ° C, y se la mantiene a 125° C durante 2 horas.

5. Después de enfriar, se obtiene un jarabe amarillento.

R.

10. En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a temperatura de 118 a 119° C, durante 15 minutos, 225 partes (1 mol) de amida de ácido 3-(dimetilfosfono)-metoximetilpropiónico y 51 partes (0,166 moles) de hexametilolmelamina y a continuación se enfría de inmediato hasta la temperatura del ambiente. Se obtiene un jarabe incoloro.

S.

15. En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a 100° C, durante 40 minutos, 132,5 partes (0,5 moles) de amida de ácido 4-(di-n-butilfosfono)-propiónico, 15,5 partes (0,5 moles) de paraformaldhido al 97,5 % y 1,7 partes de metilato sódico en polvo. El producto resultante tiene un grado de metilolación del 77 %. Se agregan entonces 35,5 partes (0,25 moles) de un éter pentametilico de hexametilolmelamina al 90 % y se trata la mezcla durante 60 minutos más a temperatura de 115 a 120° C. Después del enfriamiento se obtiene un jarabe incoloro:

25.

T.

Se esterifican con metanol de manera análoga a la descrita en la receta M 150 partes de la resina que se ha descrito en la receta I. Se obtiene un jarabe viscoso.

U.

30. En la instalación descrita en la receta E se hacen reaccionar a temperatura de 118 a 125° C, por un total de 50



378029

minutos, 211 partes (1 mol) de metilolamida de ácido 3-(dimetilfosfeno)-propiónico y 71 partes (0,166 moles) de un éter pentamotílico de hexametilolmelamina al 90 %. Transcurridos los 30 primeros minutos del tiempo de reacción, se pone la

5. instalación en vacío y se destila el metanol originado. Este tratamiento se prosigue por 20 minutos más, después de lo cual se enfría de inmediato hasta la temperatura del ambiente. Se obtiene un jarabo viscoso, límpido e incoloro.

V.

10. Se procede tal como se ha descrito en la receta U, pero se enfría solamente hasta 100° C al terminar la destilación del metanol, se mezcla el producto de la reacción con 220 partes de fosfato de tris-2,3-dibromopropilo y, prosiguiendo la agitación, se enfría despacio hasta la temperatura del ambiente. Se obtiene un producto amarillento, casi límpido

15. y de viscosidad homogénea.

W.

Se procede tal como se ha descrito en la receta V, pero reemplazando el fosfato de tris-2,3-dibromopropilo por la

20. misma cantidad en peso de fosfato de tris-(2-cloro-2,3-dibromopropilo). Se obtiene un producto homogéneo y muy viscoso.

X.

Preparación de fosfato de tris-(2-cloro-β,3-dibromo propilo)

25. En un matraz de tres tubuladuras, provisto de termómetro, agitador y embudo de goteo, se depositan 9 g de bromo y 5 g de tetracloruro de carbono. Se enfría esta mezcla hasta unos 10° C con agua helada y luego se inicia la instilación

30. lenta de 5 g de fosfato de tris(2-cloroalilo), cuidando de que la temperatura no suba. La instilación requiere unos 15 minutos. Se deja la mezcla en reposo por 12 horas y luego se ca-

378029



- lienta con agua caliente la solución, que se ha vuelto de color rojo pardusco profundo. Se barre onérgicamente con nitrógeno para eliminar el bromo sobrante y el HBr que eventualmente se ha formado y a continuación se concentra en vacío. Se obtiene un aceite viscoso, débilmente coloreado, que cristaliza al cabo de algún tiempo. Este aceite es casi analíticamente puro.

Rendimiento: 13,5 g = 96,5 % de la teoría.

EJEMPLO 1

10. Se emulsionan a mano en 55 partes de agua 40 partes de una mezcla obtenida combinando 250 partes del producto de reacción A con 150 partes de fosfato de tris-2,3-dibromopropilo y se mezcla la emulsión con 5 partes de una solución acuosa al 0,5 % de un polietilenglicol de peso molecular  $10^6$ . Conviene renunciar al empleo de un aparato homogeneizador, pues con él el polietilenglicol pierde la facultad de impartir al tejido mayor absorbencia para la emulsión.

20. Con esta emulsión se fulardca un tejido sin teñir el poliéster y algodón 50:50 (peso de tejido,  $200 \text{ g/m}^2$ ), que luego se seca a  $80-100^\circ \text{C}$ . A continuación se endurece a  $160^\circ \text{C}$  por  $4 \frac{1}{2}$  minutos y se lava a  $40^\circ \text{C}$  por 30 minutos en una solución detergente que contiene 5 g/litro de un detergente fino a base de jabón (igual que en el lavado SNV-95 811). Antes del lavado, el tejido tiene un depósito de substancia del 24% de su peso primitivo, y después del lavado se halla todavía 21 % de depósito de substancia. El tacto del tejido tratado se afecta sólo poco y la resistencia a la llama según el método de prueba 23-1966 de la AATC (prueba vertical a la llama con 12 segundos de tiempo de ignición) es muy buena.

30. EJEMPLO 2

Se trata de la misma manera que se ha descrito en

378029



- el Ejemplo 1 un tejido sin teñir de poliéster y algodón 67:33 (peso de tejido, 180 g/m<sup>2</sup>). El tejido tiene, antes del lavado como en el Ejemplo 1, un depósito de substancia del 27,5 % de su peso primitivo, y después del lavado se halla todavía 23,5 % de depósito de substancia. El tacto del tejido tratado se afecta sólo poco y la resistencia a la llama según el método de prueba 23-1966 de la AATCC puede calificarse de buena.

EJEMPLO 3

10. En un aparato homogeneizador se mezclan 468 partes del producto de condensación gelatinoso B con 225 partes de fosfato de tris-2,3-dibromo-propilo y 370 partes de agua, para formar una emulsión finamente dispersa (= en total, 1000 partes de baño de apresto) que tiene un pH de 5 a 6. Con esta emulsión se fulardca un tejido sin teñir de poliéster y algodón 50:50 (peso de tejido, 200 g/m<sup>2</sup>), que se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se endurece durante 4 1/2 minutos a 160°C y se lava por 30 minutos a 40°C en una solución detergente que contiene por litro 5 g de un detergente fino a base de jabón (igual que en el lavado SNV-95 811).
15. Antes del lavado, el tejido tiene un depósito de substancia del 40 % de su peso original y después del lavado se halla todavía 30 % de depósito de substancia. El tacto del tejido tratado se afecta sólo poco y la resistencia a la llama según el método de prueba 23-1966 de la AATCC es muy buena.

EJEMPLO 4

30. Se mezclan 375 partes del producto de condensación C con 225 partes de fosfato de tris-2,3-dibromopropilo y 20 partes de ácido fosfórico al 85 % y se prepara esta mezcla con 380 partes de agua en un aparato homogeneizador para formar una emulsión finamente dispersa (= en total, 1000 partes



378029

de baño de apresto). El pH de este baño de apresto es de 1 a 2.

5. Con esta emulsión se fulardea un tejido sin teñir de poliéster y algodón 50:50 (peso de tejido, 200 g/m<sup>2</sup>), que se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se endurece por 4 1/2 minutos a 150°C y se lava por 30 minutos a 60°C en una solución detergente como la que se ha descrito en el Ejemplo 1. Antes de este lavado, el tejido tiene un depósito de sustancia del 40% aproximadamente, mientras que después
10. del lavado se halla todavía 30 % de depósito. El tacto del tejido tratado se afecta sólo poco y la resistencia a la llama según el método de prueba 23-1966 de la AATCC es muy buena. Si se repite todavía por cuatro veces más el lavado que se ha descrito antes, la resistencia a la llama sigue siendo invariablemente buena.
- 15.

#### EJEMPLO 5

20. Se mezclan 520 partes del producto de condensación D (de un contenido de sustancia activa del 62 %) con 188 partes de fosfato de tris-2,3-dibromopropilo y 2 partes de ácido fosfórico al 85% y con esta mezcla y 290 partes de aguas se prepara en un aparato homogeneizador una emulsión (= en total, 1000 partes de baño de apresto).

25. Se fulardea con esta emulsión un tejido sin teñir de poliéster y algodón 50:50 (peso de tejido, 200 g/m<sup>2</sup>), que se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se endurece por 4 1/2 minutos a 150°C y se lava por 30 minutos a 60°C de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 3.

30. Antes de este lavado, el tejido tiene un depósito de sustancia del 42% y después un depósito del 31%. El tacto del tejido tratado se afecta sólo poco y la resistencia a la llama según el método de prueba 23-1966 de la AATCC es muy buena.

378029



Después de 4 lavados más, el efecto sigue siendo invariablemente bueno.

EjemPlo 6

5. Se fulardca con los baños I a X de la Tabla I que sigue un tejido sin teñir de poliéster y algodón 50:50, que se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se ondurece por 4 1/2 minutos a 160°C.

10. Las diversas piezas de tejido se someten luego a onsayo de la resistencia a la llama (prueba vertical DIN 53 906, 15 segundos de tiempo de ignición). Los resultados de esta prueba están asimismo compendiados en la tabla I.

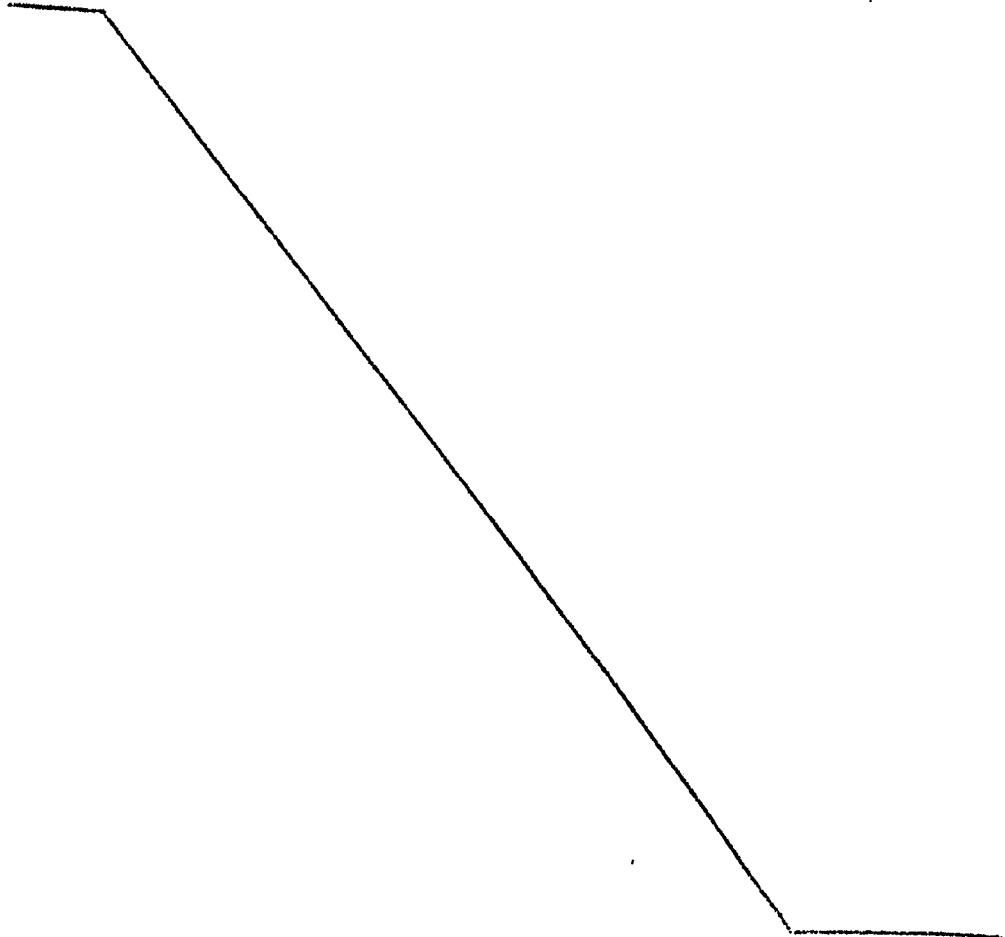




Tabla I

Componentes	sin tratamiento	Tratamiento con el baño									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Producto según la receta		120	355	370	470	435	355	555	420	560	425
" " " " " "	E / 1										
" " " " " "	H / 1										
" " " " " "	J / 1										
" " " " " "	K / 1										
" " " " " "	L / 1										
" " " " " "	M / 1										
" " " " " "	N / 1										
" " " " " "	O / 1										
" " " " " "	Q / 1										
" " " " " "	S / 1										
" " " " " "	T / 1										
" " " " " "	U / 1	180									
Fosfato de tris-2,3-dibromopropilo	E / 1	180	310	310	310	310	310	310	310	310	310
Emulgente <sup>1)</sup>	E / 1	-	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Copolimerizado <sup>2)</sup>	E / 1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
H <sub>3</sub> FC <sub>4</sub> 35 %	E / 1	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30
P		42	61	60	60	60	60	60	60	60	60
Br		124	214	214	214	214	214	214	214	214	214
Resistencia a la llama											
Tiempo de ignición (seg.)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Longitud de desarrollo (cm)		12,5	12	12	12	10	9	10	11	9,5	10

1) Emulgente: Producto de condensación de 1 mol de alcohol hidracetífico y 200 moles de óxido de etileno, reticulado con 1,5 de diisocianato de hexametileno, en forma de solución acuosa al 50%

2) Copolimerizado: a base de 55 % de acetato de vinilo, 40 % de acrilato de n-butilo y 5 % de N-dietilaminopropilacrilamida, emulsionada con cloroacetamida, en forma de emulsión acuosa al 40%.



378029

EJEMPLO 7

Se fulardea con los baños XI a XV de la tabla II que sigue un tejido sin teñir de poliéster y algodón 50:50, que se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se

5. endurece por 4 1/2 minutos a 160°C.

Una parte del tejido se lava durante 5 minutos en una solución de detergente que contiene por litro 4 g de carbonato sódico y 2 g de un producto de condensación a base de 1 mol de p-tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno.

10.

Luogo se ensaya la resistencia a la llama de las diversas piezas de tejido (prueba vertical DIN 53 906; tiempo de ignición, 12 segundos). Los resultados de esta prueba están asimismo compendiados en la tabla II.

Tabla II

15.

Componentes	sin tratamiento	tratamiento con el baño				
		XI	XII	XIII	XIV	XV
Producto según la receta E g/l						175
" " " " F g/l		320				
" " " " G g/l			360			
" " " " I g/l				400		
" " " " O g/l					520	
" " " " U g/l						225
Fosfato de tris-2,3-dibromopropilo g/l		260	310	310	310	225
Emulgente <sup>1)</sup> g/l		-	50	50	50	-
Copolimerizado <sup>2)</sup> g/l		50	50	50	50	60
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85 % g/l		-	30	30	30	-
g/l de fósforo bromo g/l		42 180	61 214	61 214	60 214	55 155

378029



Tabla II (Continuación)

Componentes	sin tratamiento	tratamiento con el baño				
		XI	XII	XIII	XIV	XV
5. <u>Resistencia a la llama</u>						
Antes del lavado final:						
Tiempo de combustión (seg.)	ardec	0	0	0	0	0
Longitud de desgarro (cm)		12,5	11	13	10	12,5
Después del lavado final:						
10. Tiempo de combustión (seg.)	ardec	0	0	0	0	0
Longitud de desgarro (cm)		14	12	8,5	11,5	13

1) y 2) : véase el Ejemplo 6

EJEMPLO 8

15. Se fulardoa con los baños XVI a XX de la tabla III que sigue un tejido sin teñir de poliéster y algodón 50:50, que se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se endurece por 4 1/2 minutos a 160°C.

20. Una parte del tejido se lava durante 5 minutos en una solución detergente que contiene por litro 4 g de carbonato sódico y 2 g de un producto de condensación a base de 1 mol de p-terceinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno.

25. Otra parte de este tejido se lava por cinco veces durante 30 minutos en una solución a 60°C que contiene 2 g de carbonato sódico anhidro y 5 g de jabón por litro de agua (= SNV-3).

30. Luego se ensaya la resistencia a la llama de las diversas piezas de tejido (prueba vertical DIN 53 906; 12 segundos de tiempo de ignición). Los resultados de esta prueba están asimismo compendiados en la tabla III que sigue.



378029

Tabla III

Componentes	Sin tratamiento	Tratamiento con el baño				
		XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
Producto según la receta P g/l		505				
" " " " R g/l			420			
" " " " V g/l				700		
" " " " W g/l					700	700
Fosfato de tris-2,3-dibromopropilo g/l		310	310	-	-	-
Emulgente <sup>1)</sup> g/l		50	50	-	90	-
Copolimerizado <sup>2)</sup> g/l		50	50	50	75	50
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 85 % g/l		30	30	30	-	-
g/l de fósforo		60	60	61	55	55
de bromo		214	214	214	62	62
de cloro		-	-	-	13	13
<b>Resistencia a la llama</b>						
Antes del lavado final:						
Tiempo de combustión (seg.)	ardo	0	0	0	0	0
Longitud de desgarro (cm)		10,5	8	10,5	12,5	11
Después del lavado final:						
Tiempo de combustión (seg.)	ardo	0	0	0	0	0
Longitud de desgarro (cm)		11,5	11	10	11,5	11
Después de 5 lavados SNV-3:						
Tiempo de combustión (seg.)	ardo	0	0	0	53	59
Longitud de desgarro (cm)		12	10	11	13,5	15

1) y 2): véase el Ejemplo 6.

#### EJEMPLO 9

Se fulardea con el baño XXI de la tabla IV que sigue un tejido sin teñir de poliéster y algodón 50:50, que se



378029

seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se endurece por 4 1/2 minutos a 160°C.

5. Una parte del tejido se lava durante 5 minutos en una solución detergente que contiene por litro 4 g de carbonato sódico y 2 g de un producto de condensación a base de 1 mol de p-tercinonilfenilo y 9 moles de óxido de etileno.

10. Otra parte de este tejido se lava por cinco veces y respectivamente 10 veces, durante 30 minutos, en una solución a 60°C que contiene por litro de agua 2 g de carbonato sódico anhidro y 5 de jabón (= lavado SNV-3).

15. Luego se ensaya la resistencia a la llama de las diversas piezas de tejido (prueba vertical DIN 53 906, 12 segundos de tiempo de ignición). Los resultados de esta prueba están asimismo compendiados en la tabla IV.

TABLA IV

	Componentes	Sin tratamiento	Tratamiento con el baño
			XXI
20.	Producto según la receta F g/l		450
	Fosfato de tris-2,3-dibromopropilo		360
	Copolimerizado <sup>2)</sup>		75
25.	g/l P		60
	Br		250
	<u>Resistencia a la llama</u>		
	Antes del lavado final:	arde	0
	Tiempo de combustión (seg.)		
	Longitud de desgarro (cm)		10
30.	Después del lavado final:		



378029

TABLA IV (Continuación)

Componentes	Sin tratamiento	Tratamiento con el baño
		XXI
5. Tiempo de combustión (seg.) Longitud de desgarró (cm)	arde	0 11
+ después de 5 lavados SNV-3:		
10. Tiempo de combustión (seg.) Longitud de desgarró (cm)	arde	0 11
+ después de 10 lavados SNV-3:		
Tiempo de combustión (seg.) Longitud de desgarró (cm)	arde	0 11

15. 2) véase el Ejemplo 6

EJEMPLO 10

20. Se fulardea con el baño I del Ejemplo 6 un tejido sin teñir de poliéster y algodón 26:74, que se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se endurece por 4 1/2 minutos a 160°C.

Luogo se ensaya la resistencia a la llama de las piezas de tejido (prueba vertical DIN 53 906; tiempo de ignición, 12 segundos). El tejido no arde y tiene una longitud de desgarró de 12,5 cm.

25. EJEMPLO 11

30. Se fulardea con los baños VII, IX, XV y XIX de los ejemplos 6, 7 y 8 un tejido sin teñir de poliéster y algodón 26:74, que se seca a 80-100°C. A continuación se endurece por 4 1/2 minutos a 160°C.

Una parte del tejido se lava durante 5 minutos en una solución detergente que contiene por litro 4 g de

378029



carbonato sódico y 2 g de un producto de condensación de 1 mol de p-tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno.

Otra parte de este tejido se lava por cinco veces, durante 30 minutos, en una solución a 60°C que contiene por litro de agua 2 g de carbonato sódico, anhidro y 5 g de jabón (= lavado SNV-3).

Luego se ensaya la resistencia a la llama de las diversas piezas de tejido (prueba vertical DIN 53 906; tiempo de ignición, 12 segundos). Los resultados de esta prueba están compendiados en la Tabla V que sigue.

TABLA V

15.	Resistencia a la llama	Sin tratamiento	Tratamiento con el baño			
			VII	IX	XIX	XV
	<u>Antes del lavado final:</u>					
	Tiempo de combustión (seg.)	arde	0	0	0	0
20.	Longitud de desgarro (cm)		9	7,5	11	12,5
	<u>Después del lavado final:</u>					
	Tiempo de combustión (seg.)	arde	0	0	0	0
25.	Longitud de desgarro (cm)		9	8,5	11	13
	<u>Después de 5 lavados SNV-3:</u>					
	Tiempo de combustión (seg.)	arde	0	0	59	-
30.	Longitud de desgarro (cm)		11,5	11	14	-

EJEMPLO 12

Se fulardea con los baños II a VI, VIII, X a XVI,



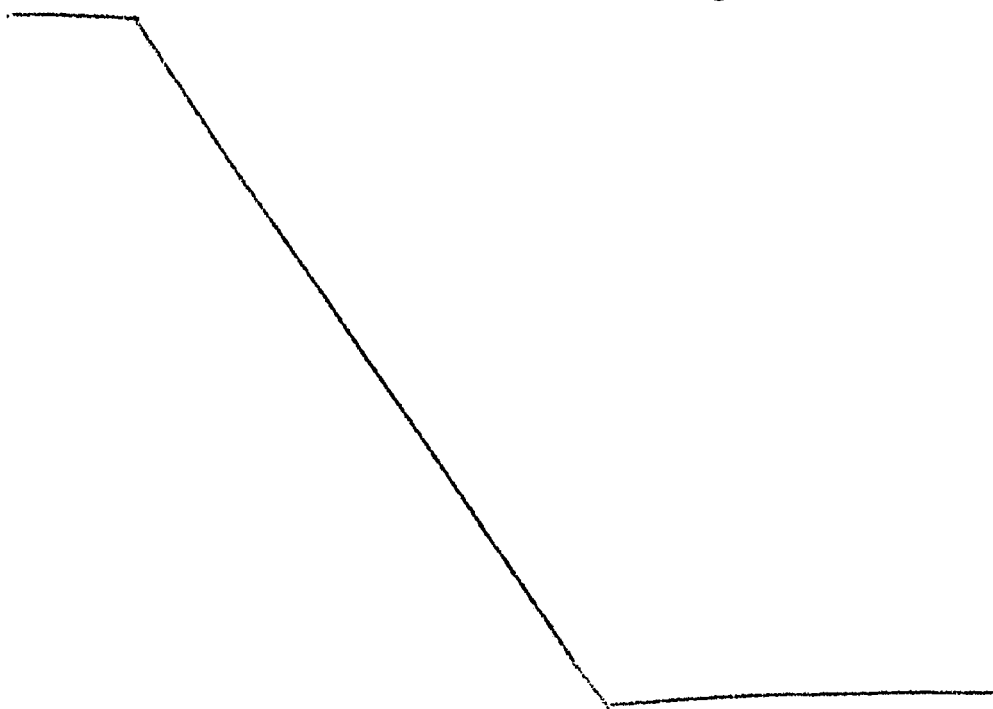
372029

XIV a XVIII, XX y XXI de los ejemplos 6 a 9 un tejido sin teñir de poliéster y algodón 26:74, que luego se seca a temperatura de 80 a 100°C. A continuación se endurece por 4 1/2 minutos a 160°C.

5. Una parte del tejido se lava durante 5 minutos en una solución detergente que contiene por litro 4 g de carbonato sódico y 2 g de un producto de condensación de 1 mol de p-tercinonilfenol y 9 moles de óxido de etileno.

10. Otra parte de este tejido se lava luego por 5 veces y respectivamente por 10 veces, durante 30 minutos, en una solución a 60°C que contiene por litro de agua 2 g de carbono sódico anhidro y 5 g de jabón (= lavado SNV-3).

15. Luego se ensaya la resistencia a la llama de las diversas piezas de tejido (prueba vertical DIN 53 906; 12 segundos de tiempo de ignición). Los resultados de esta prueba están compendiados en la tabla VI que sigue.



378029



Tabla VI

Resistencia a la llama	sin tratamiento	Tratamiento con el baño																
		II	III	IV	V	VI	VIII	X	XI	XII	XIII	XIV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XXI	
Antes del lavado final:																		
Tiempo de combustión (seg.) arde	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Longitud de desgarró (cm)	9,5	9,5	9	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Después del lavado final:																		
Tiempo de combustión (seg.) arde	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Longitud de desgarró (cm)	10,5	10	9	9	8,5	9,5	8,5	10	8	7	8	8	9	8,5	7,5	10	11	11
Después de 5 lavados SNV-3																		
Tiempo de combustión (seg.) arde	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Longitud de desgarró (cm)	10,5	8	11	11	9	10	7,5	9	9	8	10	8	9	8	7,5	11	11	11
Después de 10 lavados SNV-3																		
Tiempo de combustión (seg.) arde	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Longitud de desgarró (cm)	11,5	8,5	8,5	13	9	11	7	9,5	10,5	8,5	12	10,5	9,5	10	9	9,5	9,5	9,5

378029



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 4858/69 del 31.3.69 y 27 28/70 del 25.2.70.

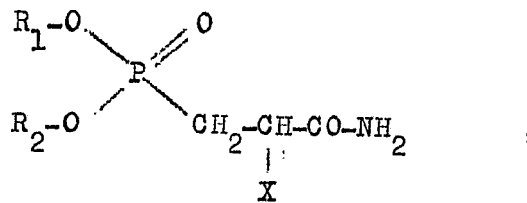
5.

1.- Procedimiento para la ignifugación de materiales mixtos de fibras a base de poliéster y celulosa, caracterizado por aplicarse a estos materiales una preparación acuosa que contiene:

10.

- a) a lo menos un producto de reacción de
  - a') un compuesto de nitrógeno, a lo menos dimetilolable,
  - b') un compuesto de la fórmula

15.



en la que

20.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan cada uno un radical alquílico, alquénico o haloalquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo,

mientras que

25.

X significa un radical metílico o, de preferencia, un átomo de hidrogeno,

c') formaldehido o un agente donador de formaldehido y

d') eventualmente, un alcohol con 4 átomos de carbono a lo sumo; y

30.



378029

b) a lo menos un triéster de ácido fosfórico poliha-  
logenado, alifático o aromático (de preferencia  
un éster trialquílico o triarílico de ácido fos-  
fórico), secarse los materiales así tratados y someterlos  
a un tratamiento térmico.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-  
rizado por emplearse productos de reacción a) que se ob-  
tienen por reacción de los componentes a'), b') y c') y  
luego, eventualmente, con el componente d').

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por emplearse productos de reacción a) que se  
obtienen por reacción del componente a') con el componente  
c'), luego con el componente b') y a continuación, eventual-  
mente, con el componente d').

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por emplearse productos de reacción a) que se  
obtienen por reacción del componente a') con el componente  
c'), luego con el componente d') y a continuación con el  
componente b').

20.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por emplearse productos de reacción a) que se  
obtienen haciendo reaccionar primariamente los componentes  
a') y b'), cada uno de por sí, con el componente c'), lue-  
go ambos productos de reacción entre sí y a continuación,  
eventualmente, todavía con el componente d').

25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por emplearse productos de reacción a) que se  
obtienen haciendo reaccionar primariamente el componente b')  
con el componente c') y eventualmente con el componente d')  
y haciendo reaccionar luego con el componente a') el produc-

30.







378029

caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), un éster trialquílico polihalogenado de ácido fosfórico en el que los radicales alquílicos contienen a lo sumo 4 átomos de carbono y cada radical alquílico está substituido por 2 ó 3 átomos de halógeno.

5.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), el fosfato de tris-(2,3-dibromo-2-cloropropilo) o, en particular, el fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo).

10.

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por aprestarse ignífugamente tejidos mixto de poliéster y algodón.

19. Procedimiento para la ignifugación de materiales mixtos de fibra a base de poliéster y celulosa.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 37 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 30 de Marzo de 1.970

JAIMÉ ISERN

p.a.

p.p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO