

PATENTE DE INVENCION

FMC No. 5480.

412290

412290

Int. Cl.: C08B//D01F



F.E. 2-4-75

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FILAMENTOS Y ARTICULOS
FILAMENTOSOS DE CELULOSA REGENERADA IGNIFUGOS.

=====

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York 10017, EE.UU.de A.

=====

Esta invención se relaciona con la producción de
alcoxifosfazenos poliméricos que contienen una porción sus-
tancial de oligómeros de fosfazenos lineales y con fibras
de rayón impregnadas con una cantidad ignífuga de estos
5. alcoxifosfazenos poliméricos.



Para la mayoría de las finalidades textiles, es deseable proporcionar fibras e hilos celulósicos que posean una capacidad de inflamación grandemente reducida. La aplicación de varios ignífugos orgánicos e inorgánicos a la superficie de las fibras y géneros celulósicos, no ha producido el resultado deseado debido a ciertas razones. En muchos casos, el ignífugo químico se separa efectivamente cuando el género se lava con agua o se limpia en seco con disolventes. Otros productos químicos ignífugos que pueden ser aplicados a la superficie de los géneros y permanecer retenidos después del lavado, son en general demasiado costosos. En otros casos, los productos químicos utilizados pueden proporcionar cierta reducción permanente en la capacidad de inflamación pero destruyen las características de las fibras y géneros, tales como tenacidad, suavidad, blancura y capacidad de tejido, que constituyen unas propiedades deseables y necesarias para las aplicaciones textiles.

En la fabricación de rayón por el método viscosa, se ha propuesto añadir diversos productos químicos ignífugos a la viscosa, antes de proceder a la hilatura. Esto presenta muchos problemas adicionales debido a la química particular del proceso viscosa. Por consiguiente, el ignífugo debe ser estable e inerte con respecto a la viscosa altamente alcalina y también con respecto al baño de regeneración ácido en el cual se extruye la viscosa. Dicho ignífugo no deberá ser extractado durante la hilatura y procesado. En adición, el material añadido no deberá interferir con el proceso de hilatura, por ejemplo, no deberá provocar el atascamiento de las hileras. El rayón producido a partir de la viscosa que contiene ignífugo no debe estar sustancialmente degradado en cualquiera de



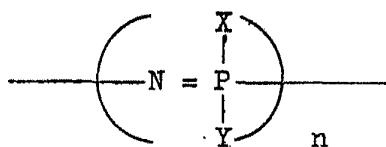
sus propiedades y debe tener una sustancial y permanentemente reducida inflamabilidad después del lavado y limpieza continuos.

5. El rayón se ha hecho permanentemente ignífugo mediante la dispersión, en el rayón, de una cantidad ignífuga de un polímero de fosfonitrilato, líquido, sustancialmente insoluble en agua, tal y como describe Godfrey en las Patentes USA Nos. 3.455.713, 3.505.087 y 3.532.526 concedidas el 15 de julio de 1.969; 7 de abril de 1.970 y 6 de octubre de 1.970.

10. Aunque las composiciones de Godfrey no degradan seriamente las propiedades de las fibras de rayón, es deseable siempre poseer ignífugos más eficaces que permitan la obtención de una ignifugacidad adecuada con un nivel de aditivo más inferior, con la consecuente disminución de los daños en las propiedades físicas de las fibras de rayón y la disminución del costo.

15. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de celulosa regenerada, ignífuga, mediante la incorporación en la celulosa de un ignífugo de una nueva clase de fosfazenos poliméricos, líquidos, sustancialmente insolubles en agua, compuestos de 30 a 100 % en peso de fosfazenos poliméricos lineales (30 a 100 partes en peso por 100 partes de celulosa) los cuales constituyen unos ignífugos desusualmente eficaces para la celulosa regenerada.

20. Los fosfazenos contienen también de 0 a 70 % (0 a 70 partes por 100 partes de celulosa) de fosfazenos cíclicos mixtos representados por la estructura:



412290



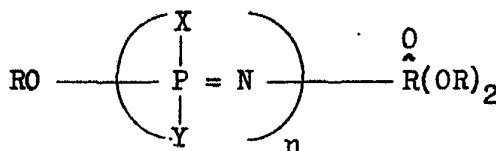
5. en la que n es por lo menos 3 pero; en general, n es de 3 a 6, y en cuya fórmula general X e Y representan sustituyentes iguales o diferentes que consisten en grupo -OR en donde R es alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, siendo dicho radical alifático de cadena recta o ramificada y con 1 a 12 átomos de carbono, y con preferencia R es un radical alquilo o alquenilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, dichos radicales cicloalifáticos contienen de 4 a 6 átomos de carbono y dichos radicales aromáticos contienen de 6 a 10 átomos de carbono; R puede tener también grupos sustituyentes, incluyendo halógenos, grupos éter o grupos amino. X e Y pueden ser también -SR en donde R se define como anteriormente. Algunos de los sustituyentes X e Y pueden quedar como halógenos procedentes del polímero de haluro fosfonitrílico a partir del cual se deriva el éster. Normalmente, el halógeno es cloro. Los
10. sustituyentes X e Y incluyen también -NR₁R₂ en donde R₁ es hidrógeno y R₂ es un grupo alifático inferior o R₁ y R₂ son grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos como anteriormente se ha descrito para R, o R₁, R₂ y el átomo de nitrógeno, conjuntamente, forman un grupo heterocíclico nitrogenado de
15. 5 ó 6 miembros. En una versión preferida de esta invención, R es un radical etilo, 2-cloroetilo, n-propilo, isopropilo o alilo puesto que los polímeros en los cuales R posee menos átomos de carbono tienden a ser más solubles en agua, mientras que la presencia de más átomos de carbono proporciona
20. productos que tienen un contenido en fósforo inferior, con lo cual se reduce su eficacia como ignífugos. Esto puede evitarse, desde luego, empleando polímeros en los cuales R es
25. mixto, es decir, cada R no contiene el mismo número de átomos de carbono. Por ejemplo, algunos grupos R son metilo o etilo, mientras que otros grupos R son butilo, amilo, isoamilo o
- 30.

412290



hexilo.

La porción lineal de las composiciones de fosfazeno, está representada por la estructura:



5. aunque pueden estar presentes también otros grupos terminales distintos a los mostrados. En la porción lineal, n es por lo menos 1 y X e Y se definen como anteriormente.

Los fosfazenos lineales se derivan de los correspondientes clorofosfazenos lineales $\text{Cl}(\text{PCL}_2=\text{N})_n\text{PCL}_3^+\text{Z}^-$, en donde $\text{Z}=\text{Cl}^-$ ó PCL_6^- . Los clorofosfazenos lineales se preparan realizando la reacción de PCL_5 con NH_4Cl bajo condiciones que proporcionen de 1 a 3 moles de PCL_5 por cada mol de NH_4Cl . Los ésteres de estos compuestos se derivan de los mismos por medios convencionales, tal como mediante reacción con alcoholes

10. en presencia de aminas terciarias, por reacción con alcóxido sódico, por reacción con un óxido de alquileo. Las composiciones contienen generalmente pequeñas cantidades de los correspondientes fosfatos de trialquilo. En la Patente USA No. 3.532.526, concedida el 6 de octubre de 1.970, se describen

20. composiciones correspondientes en donde X e Y son -SR. Para esta finalidad, son conocidos los tioles y mercaptanes, tal como etilmercaptan.

25. Los oligómeros de fosfazeno de esta invención son mezclas de multi-componentes. Por lo menos el 30 % de los fosfazenos son oligómeros de fosfazeno lineales. La proporción lineal del fosfazeno es atribuible al contenido lineal del cloruro fosfonitrílico a partir del cual se deriva el éster lineal.



- El contenido lineal se define y determina como la porción del cloruro fosfonitrílico que es insoluble en un disolvente de hidrocarburo alifático. La longitud de la cadena, la complejidad molecular o la proporción de contenido lineal por encima del 30 %, no son unos factores limitados, a excepción del grado en el cual se provoque una viscosidad excesiva. Las composiciones de viscosidad muy elevada, es decir, del orden de 500 poises y superior, pueden emplearse incluso en el caso de que sean demasiado viscosas para ser bombeadas, distribuidas y mezcladas en las instalaciones de procesado convencionales; los materiales de viscosidad muy elevada pueden reblandecerse con disolventes orgánicos insolubles en agua.
5. Para cada aplicación, es preferible que el producto sea líquido, o sea una viscosidad lo suficientemente baja para promover un fácil bombeo, dosificación y suspensión en solución viscosa.
10. Las proporciones de los ingredientes en el producto se controlan principalmente ajustando la relación molar $\text{PCl}_5:\text{NH}_4\text{Cl}$ en la preparación del cloruro fosfonitrílico intermedio.
15. En la técnica anterior, se han dirigido en general todos los esfuerzos para obtener la cantidad máxima de material cíclico y, para esta finalidad, se ha recomendado un exceso de NH_4Cl con respecto al PCl_5 . En esta invención, la cantidad de NH_4Cl se restringe deliberadamente a como máximo un mol de NH_4Cl por mol de PCl_5 al objeto de controlar el contenido lineal a un nivel desusadamente elevado. Como se muestra en los siguientes ejemplos, la proporción de lineal se incrementó desde el 48 al 70 %, incrementando la relación $\text{PCl}_5/\text{NH}_4\text{Cl}$ desde 1 a 1,2. Igualmente, una elevada concentración de PCl_5 en el
- 20.
- 25.
- 30.

412290



disolvente y el mantenimiento de una elevada concentración inicial de PCl_5 , promueve una elevada proporción lineal. Si se desea, puede prepararse material exclusivamente lineal lavando el cloruro fosfonitrílico con un hidrocarburo alifático para separar la fracción cíclica.

5.

El término "polímeros fosfonitrílicos lineales" utilizado generalmente, puede incluir una gama extremadamente amplia de pesos moleculares y puede incluir polímeros elevados.

10.

El término, según se aplica en esta invención, es limitado y se refiere a una familia de oligómeros fosfonitrílicos de una gama relativamente baja de pesos moleculares. La cantidad relativa de compuestos lineales, al contrario que los compuestos fosfonitrílicos cíclicos, y el peso molecular promedio de los compuestos lineales, están fuertemente influenciados por la re-

15.

lación molar de PCl_5 a NH_4Cl (ó NH_3) empleada para preparar el cloruro fosfonitrílico intermedio. El primer miembro de esta serie de cloruros fosfonitrílicos lineales, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-(\text{I})$, se describe por Becke-Goehring y Lehr (Berichte 1961, 1951-1954) y se prepara mediante la reacción de PCl_5 con una cantidad 1/3

20.

molar de NH_4Cl en una mezcla de tetracloroetano y nitrobenceno. El primer miembro puede estar representado como $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-(\text{II})$, cuando $n=1$. A medida que se incrementa la proporción de NH_4Cl , aumenta el peso molecular promedio de la familia lineal producida.

25.

Para ilustrar la relación inversa entre la proporción molar y el peso molecular (valor de n), se proporciona la siguiente tabulación del valor teórico promedio, calculado, de n para diversas relaciones molares:



<u>n</u>	Relación molar, <u>$\text{PCl}_5/\text{NH}_4\text{Cl}$</u>
1	3,00
5	1,40
8	1,25
12	1,16
20	1,10

5. La fracción lineal puede incluir también la familia $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ (III). La relación teórica correspondiente entre el peso molecular y la proporción molar para esta familia, es como sigue:

<u>n</u>	Relación molar, <u>$\text{PCl}_5/\text{NH}_4\text{Cl}$</u>
1	2,00
5	1,20
8	1,125
12	1,08
20	1,05

10. En la práctica, se forman también oligómeros cíclicos, en proporciones que aumentan a medida que disminuye la relación molar, como se muestra en los siguientes ejemplos 1-3.

20. La formación parcial de compuestos cíclicos reduce además el valor medio de n por debajo del predicho por las tabulaciones anteriores que consideran solamente miembros lineales. Estas relaciones son bien conocidas en la literatura química. Lund, et al. (J.Chem.Soc. 1960, 2542), R.G. Rice, et al. (Patente USA 3.545.942 y Patente británica 865.396) han descrito cloruros fosfonitrílicos de elevado contenido lineal obtenidos en relaciones $\text{PCl}_5:\text{NH}_4\text{Cl}$ superiores a 1,0.

25. Los precursores de cloruro fosfonitrílico se convierten en la mezcla de ésteres de esta invención. En esta esterificación, se cree que los cloruros cíclicos se convierten sus-

30.

412290



tancialmente en ésteres cíclicos mientras que los cloruros lineales se convierten en ésteres lineales. Igualmente, se ha encontrado, como un componente menor, fosfatos de trialquilo y se cree que éstos se derivan del anión terminal del compuesto

5. I. La invención se limita a aquella fracción de bajo peso molecular que resulta de la esterificación de cloruros preparados por la reacción de 1 a 3 moles de PCl_5 por mol de NH_4Cl . Por consiguiente, no se incluyen en esta invención los análogos fosfonitrílicos altamente poliméricos de sobra conocidos en la técnica. (Véase Journal of Polymer Science, Volúmen 3, No. 4, páginas 481-485).

10. La esterificación se efectúa mediante métodos ya conocidos en la técnica, por ejemplo, por reacción del cloruro con un alcohol, en presencia de una amina terciaria, o con un alcóxido de sodio, o con un óxido de alquileo. Fitzsimmons y Shaw (J.Chem.Soc. 1964, 1735) ya han descrito dichas técnicas de esterificación.

15. No es necesario el empleo de una instalación especial. Es aplicable un reactor convencional equipado con dispositivos de dosificación, agitación, calentamiento, enfriamiento, reflujo y destilación.

20. La ignifugacidad es proporcional a la proporción de ignífugo retenido por la fibra, pero la resistencia y otras propiedades físicas deseables de la fibra varían inversamente con la proporción de ignífugo. Sorprendentemente, los compuestos de esta invención son unos ignífugos inherentemente muy eficaces, que permiten la obtención de una ignifugacidad adecuada en bajos niveles con la consecuente disminución en el costo y con la mejora de las propiedades físicas de las fibras regeneradas, en comparación con las composiciones de la técnica
- 25.
- 30.

412290



anterior.

5. La cantidad de ignífugo de fosfazeno polimérico de esta invención que se dispersa en el filamento de celulosa regenerada, para proporcionar un equilibrio adecuado entre la ignifugacidad y las propiedades de las fibras, varía desde 1 a 25 % aproximadamente, con preferencia desde 2 a 18 %, basado en el peso del filamento.

10. Los compuestos ignífugos de esta invención se incorporan en los filamentos de celulosa regenerada mediante cualquiera de los métodos conocidos para preparar dichos filamentos. A pesar de que se prefiere el método viscosa, los compuestos ignífugos pueden incorporarse en soluciones celulósicas, hilarse en filamentos y en celulosa regenerada. De este modo, pueden emplearse el método de cupramonio y la desesterificación de un éster de celulosa, para preparar filamentos de celulosa regenerada que poseen, incorporados en los mismos, los compuestos ignífugos.

15. Una versión preferida de esta invención comprende la incorporación de un alcoxifosfazeno polimérico líquido en una solución de viscosa y la hilatura de la viscosa en forma de uno o más filamentos, en un medio coagulante y regenerante. Los filamentos formados son tratados a continuación empleando técnicas bien conocidas en el campo del rayón, para proporcionar filamentos continuos, fibras e hilo, así como fibras cortadas. Estos, pueden utilizarse entonces para preparar cualquier artículo textil conocido en el cual es deseable la propiedad ignífuga.

20. En una versión preferida del método de esta invención, se inyecta una cantidad controlada de un fosfonitrilato ignífugo en la viscosa justamente antes de su extrusión a través

25.

30.



de las hileras. La viscosa se extruye en un baño ácido y se procesa convencionalmente.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Todas las proporciones indicadas en los ejemplos y en la memoria, se expresan en peso a menos que se especifique lo contrario.

5.

EJEMPLO 1

A. Preparación del cloruro fosfonitrílico

10.

A una solución de 3433 (25 moles) de tricloruro de fósforo en 3433 g de clorobenceno, en un matraz de alimentación de 22 litros, se alimentan 1775 g (25 moles) de cloro, a 110-120°C, en aproximadamente 60 minutos, para dar 5020 g (25 moles) de pentacloruro de fósforo en clorobenceno. A la

15.

mezcla de reacción anterior se añaden, a 50°C, 1338 g (25 moles) de cloruro amónico. La temperatura de la mezcla de reacción se eleva gradualmente a la temperatura de reflujo (135°C) en unos 60 minutos. El progreso de la reacción se sigue por valoración del cloruro de hidrógeno desprendido con una solución standard de hidróxido sódico. La reacción se detiene, después de 38 horas, una vez completado el 95 % de la reacción, según se indica por la cantidad de cloruro de hidrógeno desprendido. La mezcla resultante se filtra para separar los sólidos (predominantemente cloruro amónico sin reaccionar).

20.

La torta húmeda pesa 116 g. El análisis de una parte alicuota del filtrado, efectuado por inundación del disolvente y determinación de la proporción del residuo soluble en hexano, mostró 48,5 % de polímeros lineales de cloruro fosfonitrílico y 51,5 % de polímeros cíclicos de cloruro fosfonitrílico, este último definido como aquella porción soluble en disolvente de

25.

30.

hidrocarburo alifático.



B. Preparación de n-propoxifosfazeno polimérico

5. A una solución de 1312 g (16 moles) de propóxido sódico en 4650 g de n-propanol, en un matraz de reacción de 22 litros, se añaden 844 g (7,27 moles, unidad $\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-$ como un mol) de PNC (preparado en A, ejemplo 1) en 2391 g de clorobenceno, a $80-103^\circ\text{C}$, en 75 minutos. La mezcla resultante se refluye durante 2 horas más. A la mezcla de reacción se añaden unos 1000 g de clorobenceno y se destilan propanol y clorobenceno como una mezcla azeotrópica hasta agotarse el propanol, dejando una solución de éster en el clorobenceno restante. La mezcla de reacción resultante, que contiene el éster, se enfría en 5340 g de solución de ácido sulfúrico al 2,62 %. El disolvente se separa a 10 mm, 70°C , de la capa orgánica, para proporcionar 1117 g (C3745-86-10) del éster. El éster se filtra para separar las trazas de impurezas sólidas. El producto era un aceite de color ambar; viscosidad, 1618 cps a 25°C ; peso molecular promedio, 885; cloro hidrolizable, 0,01%; color, 11 Gardner.

EJEMPLO 2

20. Se repite el ejemplo 1 empleando una relación molar 1,1:1,0 de $\text{PCl}_5:\text{NH}_4\text{Cl}$ para producir PNC mixto que contiene una proporción superior de polímero lineal (63 % lineal y 37 % cíclico). A partir del PNC mixto se prepara propoxifosfazeno utilizando el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.
25. La viscosidad del producto es de 187 centipoises a 25°C ; color, 5 Gardner.

EJEMPLO 3

30. Se repite el ejemplo 1 empleando una relación molar 1,2:1,0 de $\text{PCl}_5:\text{NH}_4\text{Cl}$ para producir PNC mixto (70 % lineal y 30 % cíclico). A partir del PNC mixto se prepara propoxifosfa-



zeno empleando el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

La viscosidad es de 153 cps a 25°C; color, 6 Gardner.

EJEMPLO 4

5. Se repite el ejemplo 1 para preparar PNC mixto a una escala de 5 moles, empleando 0,5 % (basado en el PCl_5) de cloruro de magnesio, como catalizador. Fueron necesarias 18 horas para completar la reacción catalizada contra 36 horas para la reacción sin catalizar. El contenido lineal era del 42,5 % para la reacción catalizada contra 52,3 % para la reacción sin catalizar.
- 10.

EJEMPLO 5

15. Los productos que contienen fósforo del ejemplo 1-B y el compuesto ignífugo descrito en el ejemplo de la Patente USA 3.455.713 de Godfrey, se evalúan con respecto a su efecto ignífugo sobre hilos de rayón producidos a partir de una viscosa formadora de filamentos que comprende 8,6 % en peso de celulosa, 6,2 % en peso de hidróxido sódico y 33 % de disulfuro de carbono, basado en el peso de la celulosa, y que tiene una viscosidad, en la hilatura, de 6.000 centipoises a 18°C.
20. Los compuestos ignífugos fosforados se inyectan en la corriente de viscosa en la proporción deseada, con respecto al peso de la celulosa en la viscosa, y la mezcla de viscosa se pasa a través de un mezclador de elevado esfuerzo cortante. Esto proporciona una viscosa que posee el ignífugo dispersado en la misma como finas partículas líquidas de un tamaño de 1 a 10 micras.
- 25.

30. Las viscosas preparadas como anteriormente se ha indicado y que contienen cantidades deliberadamente variadas de los compuestos ignífugos fosforados, se hilan en baños de hilatura, ácidos, acuosos convencionales, que comprenden 9,8 %



- en peso de ácido sulfúrico, 3 % en peso de sulfato de zinc y 17,5 % en peso de sulfato de sodio, a una temperatura del baño de 50°C. El hilo se estira en húmedo en un 35 % aproximadamente de su longitud original. Los hilos que poseen un denier de
5. 240 y 40 filamentos se procesan pasándolos a través de una serie de baños que incluyen los baños de lavado con agua, de desulfuración, de blanqueo, de blanqueo ácido, de anticloro y de acabado de suavidad. Los hilos se secan, se transfieren a envases y por último se tejen en géneros de punto circular.
10. Los hilos de celulosa regenerada preparados de esta forma estaban compuestos de filamentos individuales que tenían partículas líquidas y finas de ignífugo atrapadas en la matriz de celulosa.

- Se realizaron ensayos con respecto a la ignifugación de los géneros, determinando el contenido en fósforo de los ignífugos y de los géneros.
- 15.

- La Tabla II identifica el compuesto ignífugo particular ensayado, el porcentaje de ignífugo en el género condicionado y los resultados de los ensayos de inflamabilidad efectuados en el género seco de celulosa regenerada. La cantidad de fósforo en el género seco fué utilizada para calcular la cantidad de ignífugo presente en el género condicionado. El ignífugo de control fué el descrito en el ejemplo de la
20. Patente USA No. 3.455.713 que consistía en una mezcla líquida de polímero de fosfonitrilato de di-n-propilo incluyendo, aproximadamente, 65 % de trímero, 15 % de tetramero, entre 15 y 20 % de polímeros cíclicos superiores y menos de un 5 % de polímeros lineales.
- 25.

- El ensayo de inflamabilidad se realizó empleando
30. (1) el método Limited Oxygen Index (LOI) y (2) el ensayo Ver-

412290



tical Strip AATCC34-1969.

5. El ensayo LOI se efectúa soportando una muestra de género condicionada de 7,62 cm x 20,32 cm en un bastidor en forma de U que está montado en una cámara cilíndrica abierta. Por la base de la cámara, se admiten mezclas controladas de gases oxígeno y nitrógeno y se permite que estos gases desplacen a la atmósfera normal. Una vez obtenida una atmósfera equilibrada en la cámara, la muestra de género se quema con una llama de gas butano poniendo en contacto la llama con el borde superior del género. En el caso de que el género no arda, se incrementa la proporción de oxígeno de la atmósfera hasta un nivel en donde se propagará la llama. Por el contrario, si el género arde y se propaga la llama, se reduce la proporción de oxígeno de la atmósfera hasta un nivel en donde la propagación de la llama es prácticamente de cero. El LOI es la concentración en tanto por ciento mínima de la atmósfera de oxígeno en la cual arderá el género del ensayo y permitirá la propagación de la llama. Un género de rayón de control o testigo, tiene un LOI de 18,5.
- 10.
- 15.
20. El ensayo Vertical Strip (tira vertical) se efectúa soportando una muestra de género de 7,62 cm x 25,4 cm en un bastidor en forma de U el cual expone 5,08 x 25,4 cm de género. La muestra y el bastidor están soportados verticalmente en una cámara libre de corrientes de aire (tiro) mirando hacia abajo el extremo abierto del bastidor de género. La ignición del género se efectúa con un quemador Tirrell de butano. Se alinea una llama de 3,81 cm de longitud con la base del género, de modo que 1,90 cm de la llama se ponga en contacto con el género. El tiempo de contacto de la llama es para (a) de 3 segundos y para (b) de 12 segundos. Se obtienen datos para mostrar la
- 25.
- 30.



longitud de la parte chamuscada y el tiempo en el cual se
siguen produciendo ascuas.

5. Debe observarse que los ensayos fueron realizados
utilizando géneros de punto de construcción relativamente li-
gera. Los resultados del ensayo de ignifugacidad de la tira
vertical son útiles para una valoración relativa de los géne-
ros ensayados puesto que este ensayo es enormemente afectado
por el peso del género. En el ensayo vertical, se ensayaron
cinco muestras, debiendo ser la longitud media de la parte
10. chamuscada inferior a 17,78 cm para pasar el ensayo y de
25,4 cm para no pasar dicho ensayo.
- Los datos del ensayo de oxígeno limitado poseen una
relevancia superior de la inflamabilidad de géneros de peso
normal puesto que los índices de oxígeno limitado no son depen-
dientes del peso del género.
15. La Tabla I es una lista de las muestras preparadas
empleando los diversos ignífugos (IG) del ejemplo 1-B, que
muestra las concentraciones de IG y de fósforo en el género.
La muestra comparativa se preparó en la forma descrita ante-
riormente empleando una mezcla líquida convencional de polí-
meros de fosfonitrilato de di-n-propilo que comprendía, apro-
ximadamente, 65 % de trímero, 15 % de tetrámero, 15-20 % de
20. polímeros cíclicos superiores y menos del 5 % de polímeros li-
neales. La Tabla II muestra las características de inflamabi-
lidad de los géneros ignifugados. La muestra 1-B corresponde
25. respectivamente al ejemplo 1-B.



Tabla I

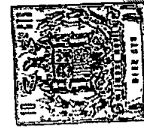
Fosfazeno IG Muestra No.	Género acondicionado		
	Género No.	% IG	% P
1-B	1	7,8	1,65
	2	11,1	2,32
	3	11,6	2,41
Comparación	1	5,0	0,98
	2	9,9	2,11
	3	11,0	2,30
	4	14,1	2,90
	5	16,9	3,50
	6	21,0	4,30

Tabla II

Ignífugo (IG)	Muestra género No.	% IG en el género acondicionado	Ensayo del índice de oxígeno limitado	Ensayo de la llama vertical			
				3 Seg.		12 Seg.	
				Longitud chamuscada cm*	Ascuas Seg.	Longitud chamuscada, cm	Ascuas Seg.
Producto del Ejemplo 1-B	1	7,8	25,7	25,40	14,0seg.	22,86	2 seg. a NAF**
	2	11,1	27,5	15,24	3,0seg.	15,24	NAF
	3	11,6	27,3	10,16	5,0seg.	12,70	NAF
Comparación	1	5,0	23,8	25,40	18,0seg.	25,40	7 seg.
	2	9,9	25,7	25,40	17,0seg.	22,86	5 seg. a NAF
	3	11,0	24,7	25,40	17,2seg.	22,86	NAF a 7,7 seg.
	4	14,1	25,3	22,86	13,0seg.	14,22	
	5	16,9	26,0	7,62	NAF 4,5	13,20	
	6	21,0	26,3	4,82	NAF	13,20	

* - Por encima de 17,78 cm falla en el ensayo de tres segundos.

** - NO SE PRODUCEN ASCUAS.



NOTA **412290**

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 232.199 de 6 de marzo de 1972, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FILAMENTOS Y ARTICULOS FILAMENTOSOS DE CELULOSA REGENERADA IGNIFUGOS; caracterizándose por lo siguiente:

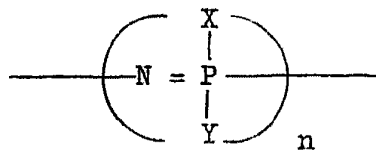
5.

10.

15.

20.

1.- Procedimiento para la producción de filamentos y artículos filamentosos de celulosa regenerada ignífugos, caracterizado porque comprende dispersar, en la celulosa, 30-100 partes en peso, por 100 partes de celulosa, de fosfazenos poliméricos lineales que son unos fosfazenos poliméricos, líquidos, sustancialmente insolubles en agua, y 0-70 partes de un fosfazeno cíclico mixto de fórmula general:



en la que n es por lo menos 3 y X e Y representan sustituyentes iguales o diferentes que incluyen grupos -OR en donde R es alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, siendo dicho radical alifático de cadena recta o ramificada y con 1 a 12 átomos de carbono, teniendo los radicales cicloalifáticos de 4

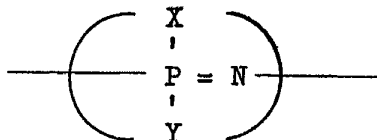
25.

De



5. a 6 átomos de carbono y los radicales aromáticos de 6 a 10 átomos de carbono, grupos -SR en donde R se define como anteriormente, grupos -NR₁R₂ en donde R₁ es hidrógeno y R₂ es un grupo alifático inferior o R₁ y R₂ son grupos alifáticos inferiores, cicloalifáticos o aromáticos como anteriormente se han descrito, y R₁, R₂ y -N forman conjuntamente un grupo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros, y 30 a 100 % de un fosfazeno polimérico lineal cuyas unidades estructurales recurrentes tienen la fórmula general:

10.



en la que X e Y se definen como anteriormente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R es un radical alquilo o alquenilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R tiene grupos sustituyentes elegidos entre halógeno, grupos éter y grupos amino.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fosfazeno está presente en una cantidad de 10 a 20 % en peso, basado en la celulosa regenerada.

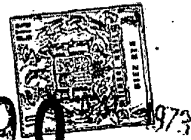
20.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R se elige del grupo consistente en radicales metilo, etilo, cloroetilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, alilo y crotilo.

25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fosfazeno polimérico, líquido, sustancialmente insoluble en agua, se prepara por (a) reacción de penta-

Rey



cloruro de fósforo con cloruro de amonio, en un diluyente inerte, bajo condiciones tales que por lo menos se encuentra presente un mol de pentacloruro de fósforo por mol de cloruro de amonio; (b) esterificación del producto de reacción con el reactante elegido del grupo consistente en alcoholes alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono, un alcóxido de sodio con 1 a 6 átomos de carbono y un óxido de alquileo con 1 a 6 átomos de carbono.

5.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el reactante esterificante contiene de 2 a 4 átomos de carbono.

10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el pentacloruro de fósforo se hace reaccionar en cantidades de 1 a 3 moles por mol de cloruro amónico.

15.

9.- Procedimiento para la producción de filamentos y artículos filamentosos de celulosa regenerada ignífugos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, - 3 MAR. 1973

EMC CORPORATION.

J. GÓMEZ ACEBO Y COMET
p. p. Fittador L. García Fernández