



413324

Int. No. CO8B; CO9K	PATENTE DE INVENCION
	Case 150-3378
	3700/JK/Ce.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CELULOSA REGENERADA,  
O DE UN DERIVADO DE LA MISMA, DE INFLAMABILIDAD REDUCIDA.

-----

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

-----

La presente invención se relaciona con agentes ignífugos que retardan la combustión por reducir la inflamabilidad de materiales de celulosa regenerada.

En la producción de celulosa regenerada o de  
5. derivados de celulosa mediante precipitación de la celu-

413324<sup>2</sup> -



150-3378

En la producción de celulosa regenerada o de derivados de celulosa mediante precipitación de la celulosa o de derivados de celulosa a partir de una solución, a la solución a precipitar se le incorporan, como es sabido, varios agentes ignífugos con el fin de reducir la inflamabilidad del resultante material de celulosa regenerada.

La presente invención se refiere a la utilización de tal agente ignífugo, el cual consta de un producto de la reacción de

a) por lo menos un compuesto de la fórmula I,



en la que n significa 3 como mínimo,

y b) por lo menos un compuesto de la fórmula II,



en la que R significa un radical elegido de entre alquilenos, cicloalquilenos, cicloalquil-alquilenos, alquenileno y alquinileno, conteniendo dicho radical de hasta 12 átomos de carbono y siendo sin sustituir o estando sustituido (i) por 1 a 4 sustituyentes elegidos de entre halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cuyos átomos de carbono pueden estar enlazados a través de átomos de oxígeno, y



413324

mono-, di- o tri-halogenoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cuyos átomos de carbono pueden estar enlazados a través de átomos de oxígeno,

- 5 (ii) por 1 o 2 radicales alcoxi o alqueniloxi de 1 a 4 átomos de carbono,
- o (iii) por un radical fenilo.

Por lo tanto, la invención proporciona celulosa regenerada o derivados de celulosa, conteniendo incorporado un producto de reacción tal como el arriba citado.

10

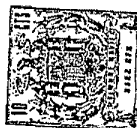
La invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de tal celulosa regenerada y de derivados de celulosa, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que se precipita la celulosa o el derivado de celulosa a partir de una solución de celulosa o de derivados de celulosa, conteniendo un producto de la reacción tal como el definido más arriba.

15

La precipitación se efectúa de manera usual empleando baños de precipitación o de coagulación convencionales. Conviene efectuar la precipitación en condiciones normalmente usadas, adecuadas para impartir al material solidificado la forma y dimensiones deseadas, por ejemplo mediante hilado a través de pequeños orificios para producir filamentos o mediante extrusión a través de ranuras para producir láminas. Después de la solidificación, se obtiene un material celulósico regenerado que contiene incorporado el producto de la reacción definido más arriba.

20

25



La cantidad del producto de la reacción requerida para impartir a la celulosa regenerada o al derivado de la misma un poder de inflamabilidad reducida puede variar dentro de amplios límites. Sin embargo, la celulosa regenerada o el derivado de la misma y la solución

5 a partir de la cual la celulosa ha de ser precipitada, contiene convenientemente de un 4 a un 35%, preferiblemente un 7 a un 25%, y de preferencia un 8 a un 15% del producto de la reacción definido más arriba, basado en el peso de la celulosa o del derivado de la misma.

Las soluciones celulósicas apropiadas a partir de las cuales se va a precipitar el material celulósico regenerado son bien conocidas. Así, la celulosa puede disolverse de manera convencional o convertirse en un intermediario soluble, tal como celulosa cuproamónica, mediante reacción con hidróxido de cupro-(II)-tetramina, o xantato de celulosa, mediante reacción con disulfuro de carbono,

10 y puede luego disolverse. Los agentes ignífugos de acuerdo con la invención pueden añadirse convenientemente a la solución celulósica bien continuamente, bien discontinuamente, de preferencia con fuerte agitación. Alternativamente, los agentes ignífugos pueden disolverse convenientemente en un disolvente orgánico, preferiblemente en un

15 disolvente no mezclable con agua, por ejemplo un hidrocarburo clorado, tal como tricloroetileno, y añadirse la solución resultante a la solución celulósica. Otro método de aplicación consiste en dispersar el producto de la reacción antes citado en agua y en introducir la dispersión fina resultante en la solución celulósica. En cualquier

20 método que se emplee, siempre puede resultar conveniente de agregar

25

413324

- 5 -



150-3378

a la solución o dispersión un estabilizador de la dispersión o un agente de dispersión. Como agente de dispersión conviene utilizar un éter carboxi-metil-alquilfenol-poli-(50)-glicólico.

5 Los agentes ignífugos empleados en la invención constan, como arriba indicado, de un producto de reacción de un compuesto de la fórmula I como mínimo y de un compuesto de la fórmula II como mínimo. Los productos de la reacción son generalmente conocidos y pueden prepararse de manera convencional. Así, la reacción, que transcurre con eliminación de cloruro de hidrógeno, puede efectuarse convenientemente en un disolvente orgánico inerte, tal como un alcano  
10 halogenado, tolueno, clorobenceno o tetrahydrofurano, y en presencia de un agente ligador de ácidos, tal como piridina, trialkilamina o óxido de calcio. Conviene efectuar la reacción en condiciones anhidras. La relación entre las cantidades de los compuestos I y II se  
15 ajusta convenientemente de modo tal que cantidades equivalentes de cloruro y de hidróxido estén presentes en la mezcla de la reacción. Alternativamente, puede hallarse presente un exceso de cloruro. En cualquiera de los casos, los productos de la reacción pueden contener cloruro sin reaccionar.

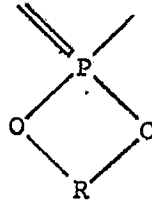
20 Los compuestos de la fórmula I son capaces de reaccionar en varios caminos con los glicoles de la fórmula II, de modo que el producto de la reacción puede comprender una mezcla heterogénea de productos individuales. En algunos casos, la formación del ciclo puede resultar en unidades de la fórmula

413324

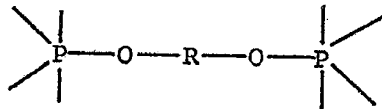
- 6 -



150-3378



y, en otros casos, puede resultar en puentes intramoleculares de la fórmula



5 Como indicado, se puede emplear un solo compuesto de la fórmula II o bien una mezcla de tales compuestos. En este último caso, el producto es, desde luego, más heterogéneo.

También se puede utilizar una mezcla de productos de la fórmula I.

10 Los productos de la reacción resultantes, que son generalmente sustancias cristalinas o aceitosas, pueden aislarse y purificarse de acuerdo con técnicas convencionales. Ventajosamente, sin embargo, los productos de la reacción pueden utilizarse directamente en el procedimiento de la invención sin etapa de purificación.



Los compuestos de la fórmula I son conocidos o pueden producirse de manera convencional, por ejemplo mediante reacción de pentacloruro de fósforo con haluros de amonio, tal como descrito por S. Pantel y M. Beck-Goehring en "Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen", tomo 10, bajo el título "6- und 8-Gliedrige-Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff Chemie". Generalmente, resulta una mezcla de productos de la fórmula I, mezcla que puede reaccionarse directamente con los compuestos de la fórmula II.

En los compuestos preferidos de la fórmula I, n significa 3 a 12, en particular 3 o 4.

Los compuestos de la fórmula II también son conocidos o pueden producirse de manera convencional.

Cuando R significa un radical alquileo, alquénileo o alquínileo, tal radical puede ser lineal o ramificado. Los radicales alquileo apropiados contienen de 2 a 12, en particular de 3 a 8, de preferencia de 3 a 6 átomos de carbono. Los radicales de alquénileo apropiados contienen de 3 a 12, en particular de 4 a 8, de preferencia de 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ . Los radicales alquínileo apropiados contienen de 3 a 12, en particular de 4 a 8, de preferencia de 4 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ . Los radicales cicloalquileo apropiados contienen de 3 a 12, en particular de 5 a 8, de preferencia de 5 a 6 átomos de carbono, por ejemplo 1,2-ciclopentileo, y 1,2- o 1,4-ciclohexileo. Entre los radicales cicloalquilalquileo apropiados se incluyen los radicales en los cuales el cicloalquilo contiene de 3 a 8 átomos de



413324

carbono y el alquileo contiene 1 a 9 átomos de carbono, en parti-  
cular los radicales en los cuales el cicloalquilo contiene de 5 a 6  
átomos de carbono y el alquileo contiene de 2 a 4 átomos de carbono.

Como anteriormente indicado, los citados radicales pueden  
5 estar sustituidos por los sutituyentes indicados. Entre los susti-  
tuyentes halogenoalquilo apropiados se incluye el halogenmetilo y  
el halogenetilo, por ejemplo clorometilo y bromometilo. Entre los sus-  
tituyentes alcoxi apropiados se incluye el metoxi y el etoxi, y en-  
tre los sustituyentes alquenilo apropiados se incluye el alquil-  
10 oxi. Entre los radicales alquilo interrumpidos en la cadena por  
oxígeno, se incluye el metoxietilo y el etoximetilo. Entre los radi-  
cales alqueno apropiados sustituidos por halógeno se incluye  
 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Br})=\text{C}(\text{Br})-\text{CH}_2-$ .

R significa preferiblemente alquileo de 2 a 12, en parti-  
15 cular de 3 a 8 átomos de carbono, y, en caso dado, está sustituido  
por halógeno.

Por "halógeno" tal como se usa aquí se entiende cloro, flúor  
o bromo, en particular cloro o bromo.

Entre los compuestos de la fórmula II particulares se in-  
20 cluyen los siguientes:

etileno-glicol, 1,2-propileno-glicol, 1,3-propileno-glicol,  
1,4-butileno-glicol, 1,2-ciclopentano-diol, 1,4- y 1,2-ciclo-  
hexano-diol, 1,3-butano-diol, 2,3-butano-diol, tetrametiletle-  
no-glicol, glicerina-éter 1-alfíico, clorometil-etileno-glicol,  
25 2-metil-1,3-propano-diol, 2-etil-1,3-propano-diol, 2,2-dimetil-



413324

1,3-propano-diol, 2-etil-2-metil-1,3-propano-diol, 2,2-dietil-  
 1,3-propano-diol, 2-metil-2-propil-1,3-propano-diol, 2-etil-  
 2-butil-1,3-propano-diol, 2-clorometil-1,3-propano-diol, 2,2-  
 bis-clorometil-1,3-propano-diol, 2-bromometil-1,3-propano-diol,  
 5 2-metil-2-bromometil-1,3-propano-diol, 2,2-bis-bromometil-1,3-  
 propano-diol, 2-metil-2,4-pentano-diol, 3-metil-2,4-heptano-diol,  
 2,2-dimetil-1,3-hexano-diol, 2-etil-1,3-hexano-diol, 2-etil-2-  
 metil-1,3-propano-diol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentano-diol, 2-etil-  
 2-aliloximetil-1,3-propano-diol y 2-metil-2-fenil-1,3-propano-diol.

10 Entre los compuestos de la fórmula II preferidos se inclu-  
 yen los de la fórmula IIa,



en la que  $R_1$  y  $R_2$ , que pueden ser iguales o diferentes, signifi-  
 can, cada una, hidrógeno, alquilo de 1 a 4  
 átomos de carbono, o mono-, di- o tri-halogeno-  
 alquilo de 1 a 4 átomos de carbono,  
 15

en particular los compuestos de la fórmula IIaa,



en la que  $R_1$  es tal como definida anteriormente y



413324

R<sub>2</sub><sup>'</sup> significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o mono-, di- o tri-halogenoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

preferiblemente los compuestos de la fórmula IIab,



5 en la que R<sub>1</sub> es tal como definida más arriba, y R<sub>2</sub><sup>''</sup> significa mono-, di- o tri-halogenoalquilo de 1, 2 o 3 átomos de carbono,

los compuestos de la fórmula IIac,



en la que R<sub>2</sub><sup>'</sup> es tal como definida más arriba, y

10 R<sub>1</sub><sup>'</sup> significa alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, o mono-, di- o tri-halogenoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono,

y los compuestos de la fórmula IIad,





413324

en la que  $R_2''$  es tal como definida más arriba, y

$R_1''$  significa mono-, di- o tri-halogenoalquilo de  
1, 2 o 3 átomos de carbono.

5 En los compuestos preferidos, citados anteriormente, los  
sustituyentes alquilo apropiados incluyen metilo, etilo, propilo,  
n-butilo y butilo secundario, en particular metilo; y los sustituyentes  
halogenoalquilo apropiados incluyen el clorometilo y el bromometilo.

10 Entre los compuestos de la fórmula II particularmente preferidos se incluyen 2,2-bis-dimetil-1,3-propano-diol, 2,2-bis-clorometil-1,3-propano-diol y 2,2-bis-bromometil-1,3-propano-diol.

15 Como indicado anteriormente, la presente invención proporciona celulosa regenerada o derivados de celulosa con inflamabilidad reducida, mediante empleo de los agentes ignífugos descritos más arriba. Los citados agentes ignífugos no afectan materialmente las demás propiedades de la celulosa regenerada, y dicha celulosa regenerada no pierde su poder de inflamabilidad reducida ni después de repetidos tratamientos acuosos.

20 En los siguientes Ejemplos, que tienen el objeto de ilustrar la invención, los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados. El símbolo p indica "partes en peso".



E J E M P L O 1

413324

Se emplea un recipiente de reacción hecho de un material resistente al cloruro de hidrógeno y equipado de un agitador, un termómetro, un embudo de gotas, un tubo para la introducción de gas y un condensador de reflujo.

5

En dicho recipiente se introducen 13,75 partes de tricloruro de fósforo, 5,9 partes de cloruro de amonio finamente molturado y 98,0 partes de tetracloroetano. En la mezcla se pasan, a temperatura ambiente, 7,1 partes de cloruro, y luego se calienta la mezcla a la temperatura de reflujo (120°-135°), agitándola fuertemente, durante 10 horas, tiempo durante el cual la reacción transcurre con eliminación de cloruro de hidrógeno. Después de enfriar la mezcla hasta 60° y de eliminar prácticamente todo el tetracloroetano por destilación en vacío, se obtiene un residuo que consta de oligómeros de la fórmula I.

10

15

A los oligómeros de la fórmula I se añaden, a temperatura ambiente, 10,4 partes de 2,2-dimetil-1,3-propano-diol y 26,5 partes de tetrahidrofurano. Luego se agregan, en el transcurso de 5 a 60 minutos, 16,0 partes de piridina, tiempo durante el cual la temperatura puede llegar hasta los 70°. A continuación se hierve la mezcla al reflujo durante 8 horas como mínimo, luego se la enfría hasta 20° aproximadamente y se la deja reposar durante unas pocas horas. El clorhidrato de piridina (aproximadamente 21 partes) que precipita de la mezcla, se separa por filtración y se lava con 8,8 partes de

20



413324

tetrahidrofurano. Se combinan el filtrado y la solución de lavado y el combinado se evapora a 70°, inicialmente a presión atmosférica y luego bajo presión reducida la cual se disminuye a 20 mm de Hg aproximadamente. Se obtiene un residuo (15 partes aproximadamente) que es un aceite altamente viscoso, pardusco. Dicho residuo se disuelve en 15,0 partes de tricloroetileno para proporcionar una solución que contiene un 50% aproximadamente de una mezcla de productos formados por reacción a partir de los oligómeros de la fórmula I y de 2,2-dimetil-1,3-propano-diol. La solución se puede utilizar, tal como se viene a describir en el Ejemplo 2, sin purificación ulterior para la producción de materiales de celulosa regenerada de inflamabilidad reducida.

E J E M P L O 2

7,2 partes de la solución de los productos preparados según el Ejemplo 1, se vierten, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa conteniendo 18,0 partes de  $\alpha$ -celulosa y luego se vierte la solución en un plato de vidrio manteniendo un espesor uniforme de 0,5 mm. El plato y la solución se inmergen durante 2 a 4 minutos en un baño de precipitación que contiene, por litro de agua, 125 partes de ácido sulfúrico, 240 partes de sulfato de sodio anhidro y 12,0 partes de sulfato de cinc anhidro. En el plato de vidrio se viene formando una lámina la cual se lava luego tal como sigue:



413324

- i) durante 2 minutos en un baño de ácido sulfúrico diluido,  
ii) durante 2 minutos en un baño de agua a 50° y  
iii) durante 4 minutos en una solución ligeramente alcalina conteniendo, por litro de agua, 3,3 partes de carbonato de sodio y 1,75 g de hidrogenocarbonato de sodio.

Finalmente, se enjuaga la lámina con agua a 40° aproximadamente y luego se la seca. La lámina resultante tiene un espesor de 0,05 mm aproximadamente.

E J E M P L O 3

7,2 partes de la solución de los productos preparados según el Ejemplo 1 se vierten, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2. La solución combinada se desaira a presión reducida durante 3 a 5 horas, tiempo durante el cual se viene formando en la superficie una capa de espuma. Se deja reposar durante 2 a 3 horas a 40° hasta que la capa de espuma en la superficie haya desaparecida. Después de hilar la solución combinada en una hiladora de laboratorio, se la pasa en un baño para precipitación teniendo la composición definida en el Ejemplo 2, para formar un multifilamento continuo con un denier total de 187,5 (50 monofilamentos). A continuación, el multifilamento

- i) se lava durante 7 minutos con agua a 70°,  
ii) se disulfura mediante tratamiento durante 30 minutos en una solución alcalina, a 70°, la cual contiene, por litro de agua,



**413324**

3,3 partes de carbonato de sodio y 1,75 partes de hidrogencarbonato de sodio,

iii) se lava en un baño de jabón durante 20 minutos a 70° y

iv) se seca.

5                    Los filamentos producidos de esta manera pueden convertirse en géneros textiles de inflamabilidad reducida.

E J E M P L O 4

Se siguen los procedimientos indicados en los Ejemplos 2 y 3, pero, en lugar de la solución preparada según el Ejemplo 1, se  
10 utiliza una dispersión acuosa de los productos de la reacción a partir de los oligómeros de la fórmula I y de un glicol o de glicoles.

La dispersión para la aplicación antes mencionada se puede producir tal como sigue: 15,0 partes del residuo descrito en el  
Ejemplo 1, en forma de un aceite altamente viscoso, pardusco, se mezcla fuertemente durante 3 horas con 100 partes de agua. Se obtiene  
15 un precipitado fácilmente filtrable el cual se separa por decantación. Después de lavarlo con agua, el precipitado se filtra y se seca, proporcionando 15,0 g de un polvo blanco. 15,0 partes del polvo blanco y 1,5 parte de un agente de dispersión se agregan a 26,5 partes de  
20 agua en un molino de perlas conteniendo 40,0 partes de perlas de cuarzo. Los citados componentes se molturan durante 5 horas a 1000 revoluciones por minuto con enfriamiento externo con hielo. Después de separar las perlas de vidrio por filtración, se obtienen 43,0 partes de una dispersión que contiene aproximadamente un 35% de una sustan-



5           cia ignífuga. 10,3 partes de la dispersión se alcalinizan por adición de unas pocas gotas de una solución de hidróxido de sodio diluido y luego se vierte la dispersión, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2.

          A partir de la mezcla obtenida se pueden producir láminas o multifilamentos de acuerdo con las indicaciones dadas en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

#### E J E M P L O 5

10           A los oligómeros de la fórmula I, producidos tal como descrito en el Ejemplo 1, se agregan, a temperatura ambiente, 26,2 partes de 2,2-bis-(bromometil)-1,3-propano-diol y 26,5 partes de tetra-  
15           hidrofurano. A continuación se añaden 16,0 partes de piridina durante un período de tiempo de 5 a 10 minutos, tiempo durante el cual la temperatura de la mezcla resultante sube. A continuación se hierve la mezcla al reflujo durante 8 a 12 horas y luego se la enfría. Se precipita luego el clorhidrato de piridina y se lo separa por filtración; el filtrado se concentra por evaporación a presión reducida (70°, 20 mm de Hg) para proporcionar una fusión altamente viscosa. La fusión se calienta hasta 100-120° y luego se la temple con  
20           500 partes de hielo/agua con lo cual se obtiene una sustancia sólida la cual se pulveriza con fuerte agitación para proporcionar un polvo. El polvo se filtra seguidamente, se lava con agua y se seca para proporcionar 30,0 partes de un polvo blanco. 30 partes de dicho

413324

- 17 -



150-3378

5 polvo y 7,5 partes de un agente de dispersión se añaden a 82,5 partes de agua en un molino con perlas de cuarcita y se efectúa la molidura de la manera análoga a la descrita en el Ejemplo 4. Después de filtrar, se obtienen 120 partes de una dispersión que contiene un 25% aproximadamente de un material ignífugo activo. Dicho material consta de una mezcla de los productos de la reacción a partir de los oligómeros de la fórmula I y de 2,2-bis-(bromometil)-1,3-propano-diol. 10,8 partes de la citada dispersión se alcalinizan por adición de unas pocas gotas de una solución de hidróxido de sodio diluido y la dispersión se vierte, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2.

15 A partir de la mezcla citada se pueden producir láminas o multifilamentos de manera análoga a la indicada en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

#### E J E M P L O 6

20 A los oligómeros de la fórmula I, producidos según el Ejemplo 1, se añaden, a temperatura ambiente, 13,2 partes de 2,2-diethyl-1,3-propano-diol y 44,0 partes de tetrahydrofurano. Luego se añaden 17,0 partes de piridina en el transcurso de 5 a 10 minutos, tiempo durante el cual la temperatura de la mezcla de la reacción sube. A continuación se hierve la mezcla al reflujo durante 20 horas y se la enfría. El clorhidrato de piridina se precipita y se separa por filtración; el filtrado se concentra por evaporación a presión reducida (70°,

413324<sup>18</sup> -



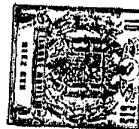
150-3378

20 mm de Hg) para proporcionar un residuo aceitoso. Dicho residuo se disuelve en cloroformo y la solución se lava 3 veces con agua. La fase de cloroformo se separa, se seca con sulfato de sodio anhidro y el cloroformo se destila para dejar un aceite viscoso de color amarillento pálido, el cual cristaliza en parte. Se disuelve el citado aceite en 11,5 partes de tetracloroetileno para producir una solución que contiene un 60% aproximadamente de una mezcla de los productos de la reacción a partir de los oligómeros de la fórmula I y de 2,2-diethyl-1,3-propano-diol. 6,0 partes de esta solución se vierten, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición descrita en el Ejemplo 2.

A partir de la citada mezcla se pueden producir láminas o multifilamentos de manera análoga a la descrita en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

15 E J E M P L O 7

Se efectúa el procedimiento de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 6, excepto de que se reemplazan las 13,2 partes de 2,2-bis-diethyl-1,3-propano-diol allí usadas por una cantidad equivalente de 2-metil-2-propil-1,3-propano-diol. Se obtienen 17,0 partes de un aceite viscoso, ligeramente amarillento, el cual se disuelve en 11,5 partes de tricloroetileno. Esta solución contiene un 60% aproximadamente de una mezcla de los productos producidos mediante reacción a partir de los oligómeros de la fórmula I y de 2-metil-2-propil-1,3-propano-diol. 6,0 partes de la citada solución se vierten,



agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición descrita en el Ejemplo 2.

A partir de esta mezcla se pueden producir láminas o multifilamentos de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 2 y 3 respectivamente.

5

#### E J E M P L O 8

El procedimiento se efectúa de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 6, excepto de que se reemplazan las 13,2 partes de 2,2-dietil-1,3-propano-diol allí empleadas por 2,2-etil-2-n-butil-1,3-propano-diol. Se obtienen 20,0 partes de un aceite amarillento. 3,6 partes de este aceite se vierten, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2.

10

A partir de la citada mezcla se pueden producir láminas o multifilamentos de acuerdo con las indicaciones dadas en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

15

#### E J E M P L O 9

Se efectúa el procedimiento de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 6, excepto de que se reemplazan las 13,2 partes de 2,2-dietil-1,3-propano-diol allí usadas por 17,4 partes de 2-etil-2-aliloximetil-1,3-propano-diol. Se obtienen 21,0 partes de un aceite amarillento. 3,6 partes de este aceite se vierten, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición

20



difinida en el Ejemp

**413324**

A partir de la citada mezcla se pueden producir láminas o multifilamentos de manera análoga a la indicada en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

5 E J E M P L O 10

A los oligómeros de la fórmula I producidos según el Ejemplo 1, se añaden, a temperatura ambiente, 11,6 partes de 1,2-ciclohexano-diol (mezcla cis/trans) y 44,0 partes de tetrahidrofurano. Luego se agregan 17,0 partes de piridina durante 10 minutos, tiempo durante el cual la temperatura de la mezcla de la reacción sube. La mezcla se deja reaccionar durante un período de tiempo de 24 horas a 50° y luego se la enfría. El clorhidrato de piridina se precipita y se filtra; el filtrado se concentra por evaporación a presión reducida (70°/20 mm de Hg) para proporcionar un residuo aceitoso, amarillento, el cual cristaliza en parte. Se disuelve el residuo en 40,0 partes de isopropanol y la solución se vierte en 300 partes de una mezcla de hielo/agua. Se forma un precipitado, el cual se filtra, se lava con agua y se seca para proporcionar 14,5 partes de una sustancia sólida blanca. Dicha sustancia sólida se añade, junto con 3,5 partes de un agente de dispersión, a 40,0 partes de agua en un molino con perlas de cuarcita y luego se moltura de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 4. Después de filtrar, se obtienen 58,0 partes de una dispersión que contiene un 25% aproximadamente de los productos formados por reacción a partir de los oligómeros de la fórmula I y



413324

de 1,2-ciclohexano-diol. 10,8 partes de la dispersión se alcalinizan por adición de unas pocas gotas de una solución de hidróxido de sodio diluido y se vierte, agitando, la dispersión en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2.

A partir de la citada mezcla se pueden producir láminas o multifilamentos de manera análoga a la descrita en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

E J E M P L O 11

10 Se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, pero reemplazando las 10,4 partes de 2,2-bis-(bromometil)-1,3-propano-  
diol allí empleadas por una mezcla de 6,95 partes de 2,2-dimetil-  
1,3-propano-diol y de 3,9 partes de 1,4-ciclohexano-diol. Se obtienen  
13,6 partes de un sólido blanco el cual se añade, junto con 3,4 par-  
15 tes de un agente de dispersión, a 37,4 partes de agua en un molino  
de perlas de cuarcita donde se efectúa la molturación utilizando las  
condiciones descritas en el Ejemplo 4. Después de filtrar, se obtie-  
nen 54,4 partes de una dispersión que contiene un 25% aproximadamen-  
te de los productos de la reacción a partir de los oligómeros de la  
20 fórmula I y de una mezcla de 2,2-dimetil-1,3-propano-diol y de 1,4-  
ciclohexano-diol. 10,8 partes de esta dispersión se alcalinizan por  
adición de unas pocas gotas de una solución de hidróxido de sodio  
diluido y se la vierte, agitando, en 200 partes de una solución de  
xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2.



413324

A partir de esta mezcla se pueden producir láminas o multifilamentos de acuerdo con los procesos indicados en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

E J E M P L O 12

5 El procedimiento se efectúa de manera análoga a la indicada en el Ejemplo 5, excepto de que las 10,4 partes de 2,2-bis-(bromometil)-1,3-propano-diol allí empleadas se reemplazan por una mezcla de 6,95 partes de 2,2-dimetil-1,3-propano-diol y de 3,5 partes de 1,5-pentano-diol. Se obtienen 13,2 partes de un sólido blanco el  
10 cual se añade, junto con 3,3 partes de agente de dispersión, a 36,5 partes de agua en un molino de perlas de cuarcita, donde se efectúa la molturación utilizando las condiciones descritas en el Ejemplo 4. Después de filtrar, se obtienen 5,3 partes de una dispersión que contiene un 25% aproximadamente de los productos de la reacción a partir  
15 de los oligómeros de la fórmula I y de una mezcla de 2,2-dimetil-1,3-propano-diol y de 1,5-pentano-diol. 10,8 partes de esta dispersión se alcalinizan por adición de unas pocas gotas de una solución de hidróxido de sodio diluido y luego se vierten, agitando, en 200  
20 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2.

Se pueden preparar láminas o multifilamentos siguiendo las descripciones dadas en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.



E J E M P L O 13

**413324**

A los oligómeros de la fórmula I producidos según el Ejemplo 1 se agregan, a temperatura ambiente, 6,95 partes de 2,2-dimetil-1,3-propano-diol, 4,87 partes de 1,8-octano-diol y 44,0 partes de tetrahidrofurano. Luego se agregan, en el transcurso de 5 a 10 minutos, 16,0 partes de piridina, tiempo durante el cual la temperatura de la mezcla resultante sube. Luego se hierve la mezcla al reflujo durante 8 horas, y, después de enfriarla, se la vierte en 400 partes de agua con agitación vigorosa. Se forma un precipitado el cual se separa por filtración, se seca y, finalmente, se moltura en un molino de discos con clavijas para proporcionar 14,5 partes de un polvo blanco. Este polvo se añade, junto con 3,6 partes de un agente de dispersión, a 40,0 partes de agua en un molino de perlas de cuarcita y se moltura según se describe en el Ejemplo 4. Después de filtrar, se obtienen 58 partes de una dispersión que contiene un 25% aproximadamente de los productos de la reacción a partir de los oligómeros de la fórmula I y de una mezcla de 2,2-dimetil-1,3-propano-diol y de 1,8-octano-diol. 10,8 partes de esta dispersión se alcalinizan con unas pocas gotas de una solución de hidróxido de sodio diluido y luego se vierten, agitando, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa teniendo la composición definida en el Ejemplo 2.

A partir de la citada mezcla se pueden producir láminas o multifilamentos de manera análoga a la descrita en los Ejemplos 2 y 3 respectivamente.

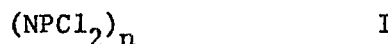




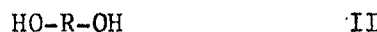
N O T A **413324**

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
10. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Suiza, con fecha 6 de abril de 1972, bajo el número 5028/72; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CELULOSA REGENERADA, O DE UN DERIVADO DE LA MISMA, DE INFLAMABILIDAD REDUCIDA; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

20. 1.- Procedimiento para la producción de celulosa regenerada o de un derivado de la misma de inflamabilidad reducida, caracterizado porque se precipita la celulosa o el derivado de celulosa a partir de una solución de celulosa o de un derivado de celulosa, conteniendo un producto de reacción que consta de a) por lo menos un compuesto de la fórmula I,



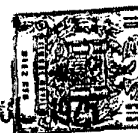
25. en la que n significa 3 como mínimo, y b) por lo menos un compuesto de la fórmula II,



129 en la que R significa un radical elegido de entre alqui-



5. leno, cicloalquileno, cicloalquil-alquileno, alquenileno y alquinileno, conteniendo el citado radical hasta 12 átomos de carbono y estando sin sustituir o estando sustituido (i) por 1 a 4 sustituyentes elegidos de entre halógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cuyos átomos de carbono pueden estar enlazados a través de átomos de oxígeno; así como por mono-, di- o tri-halogenoalquilo de 1 a 4 átomos de carbono, cuyos átomos de carbono pueden estar enlazados a través de átomos de oxígeno, (ii) por 1 ó 2 radicales alcoxi o alqueniloxi de 1 a 4 átomos de carbono, o (iii) por un radical fenilo.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la precipitación se efectúa en condiciones adecuadas para dar a la resultante celulosa regenerada o al derivado de la misma la forma deseada.
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la forma deseada es filamentaria, siendo los filamentos producidos por hilado a través de pequeños orificios.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la forma deseada es laminar, siendo la lámina producida mediante extrusión a través de una tobera ranurada.
25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución contiene de un 4 a un 35 % del producto de la reacción, basado en el peso de la celulosa o del derivado de ésta.
30. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución
- Jeg*



413324

contiene de un 7 a un 25 % del producto de la reacción, basado en el peso de la celulosa o del derivado de ésta.

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución contiene de un 8 a un 15 % del producto de la reacción, basado en el peso de la celulosa o del derivado de ésta.

10. 8.- Procedimiento para la producción de celulosa regenerada, o de un derivado de la misma, de inflamabilidad reducida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2.º JUL. 1975

SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEBU Y MOJES  
p.º Firmado: L. Gasta Forastón