

431705

3. 001A

Int. Cl.: C08B, C07F

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3553

3700/RA/HP

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CELULOSA REGENERADA,  
RESISTENTE A LA COMBUSTION.

=====

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

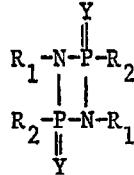
=====

La presente invención se refiere  
a un procedimiento para preparar celulosa regenerada  
resistente a la combustión, mediante utilización de  
compuestos heterocíclicos de fósforo-nitrógeno como  
agentes ignífugos.

5.

La presente invención proporciona, por lo tanto, celulosa regenerada resistente a la combustión que contiene como agente ignífugo un compuesto de fórmula I,

3. COPIA



I

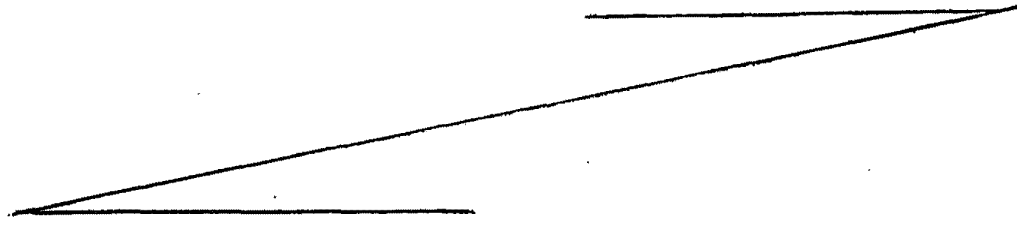
en la que las dos Y significan oxígeno o azufre,

5 las dos R<sub>1</sub> significan ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por hasta tres sustituyentes que se seleccionan por su parte entre 1 a 3 átomos de cloro, 1 átomo de bromo en la posición para, uno a tres radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y uno a tres radicales alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el conjunto de átomos de carbono en los radicales alquilo y/o alcoxi 4 como máximo, y, si Y significa azufre, las dos R<sub>1</sub> también pueden significar metilo, y

15 las dos R<sub>2</sub> significan un radical de fórmula  $\begin{array}{l} \text{R}_3 \\ \diagdown \\ -\text{N} \\ \diagup \\ \text{R}_4 \end{array}$ ,

en la que R<sub>3</sub> significa hidrógeno o alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y

20 R<sub>4</sub> significa alquilo que contiene

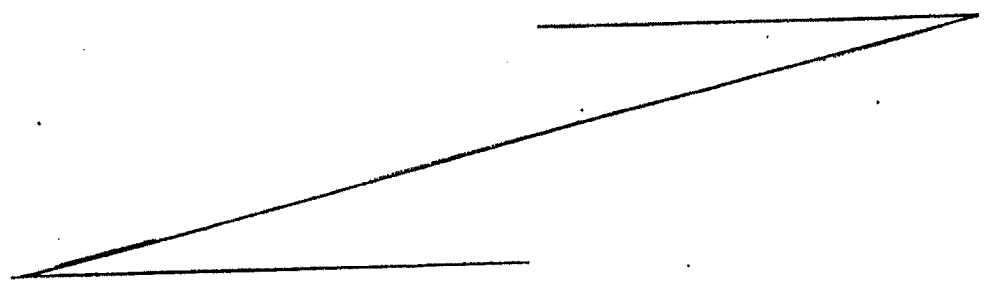


5 de 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por hasta tres sustituyentes que se seleccionan por su parte entre 1 a 3 átomos de cloro, 1 átomo de bromo en la posición para, uno a tres radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y uno a tres radicales alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el conjunto de átomos de carbono en los radicales alquilo y/o alcoxi 4 como máximo,

10

15 o bien  $R_3$  y  $R_4$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados y, en caso dado, con un ulterior heteroátomo, forman un anillo heterocíclico saturado de 5 o 6 miembros,

20 con la condición de que si simultáneamente Y significa oxígeno,  $R_3$  significa hidrógeno y  $R_1$  significa fenilo sin sustituir o sustituido, el símbolo  $R_4$  deba significar únicamente fenilo sin sustituir o fenilo sustituido.



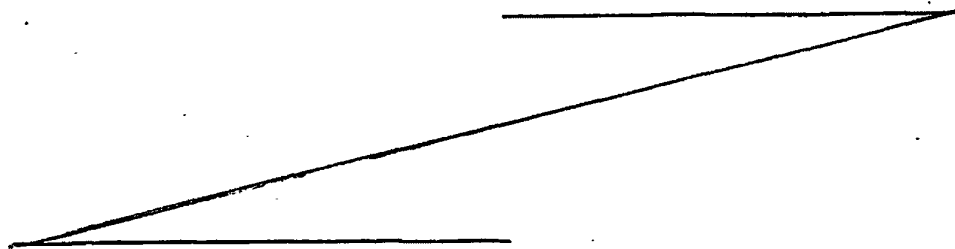
En esta Memoria, un radical "alquilo" es un radical alquilo primario, secundario o terciario, lineal o ramificado, natural o sintetizable, a menos que se den otras indicaciones.

5 Como ejemplos de radicales fenilo sustituidos, representados por R<sub>1</sub> y/o por R<sub>4</sub>, pueden darse: 2-, 3- y 4-metilfenilo, 2-, 3- y 4-clorofenilo, 4-bromofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5-diclorofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- y 3,5-dimetilfenilo, 2,4,5- y 2,4,6-trimetilfenilo, 2-metil-4-bromofenilo, 3-metil-4-bromofenilo, 2-cloro-6-metilfenilo, 3-cloro-2-metilfenilo, 4-cloro-2-metilfenilo, 5-cloro-2-metilfenilo, 2- y 4-etilfenilo, 2,4-dietilfenilo, o-, m- y p-metoxifenilo, 3-cloro-4-metoxifenilo y 3-cloro-6-metoxifenilo.

10 Como ejemplos de heteroátomos que pueden hallarse presentes en adición al átomo de nitrógeno en el radical de fórmula

15  $\begin{matrix} & R_3 \\ & \diagdown \\ -N & \\ & \diagup \\ & R_4 \end{matrix}$ , si dicho radical representa un anillo heterocíclico saturado de 5 o 6 miembros, pueden darse los átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno.

Los compuestos de fórmula I abarcan los compuestos de fórmula I',



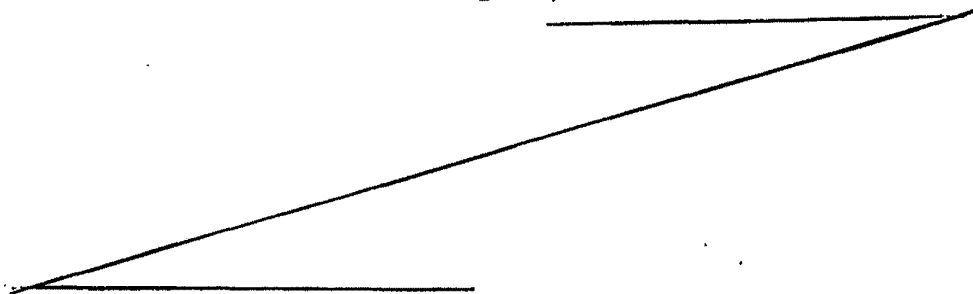
en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas más arriba,  
así como los compuestos de fórmula I",



en la que  $R_1$  y  $R_2$  son tales como definidas anteriormente.

En ambos compuestos, es decir los compuestos de fórmula I' que contienen oxígeno y los compuestos de fórmula I" que contienen azufre, los significados preferidos para  $R_1$ , desde el punto de vista de las propiedades ignífugas de los compuestos apropiados para la celulosa regenerada, son el fenilo sin sustituir o el fenilo sustituido, y, únicamente en el caso de los compuestos que contienen azufre, los significados de  $R_1$  también pueden ser metilo.  $R_3$ , en el caso de que no forme un anillo heterocíclico con el átomo de nitrógeno y con  $R_4$ , significa preferiblemente hidrógeno. En los compuestos que contienen oxígeno,  $R_4$  significa preferiblemente ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido, o bien junto con el átomo de nitrógeno y con  $R_3$  forma un anillo heterocíclico, pero, de preferencia, significa fenilo sin sustituir o fenilo sustituido; en los compuestos que contienen azufre,  $R_4$  significa preferiblemente fenilo sin sustituir o fenilo sustituido.

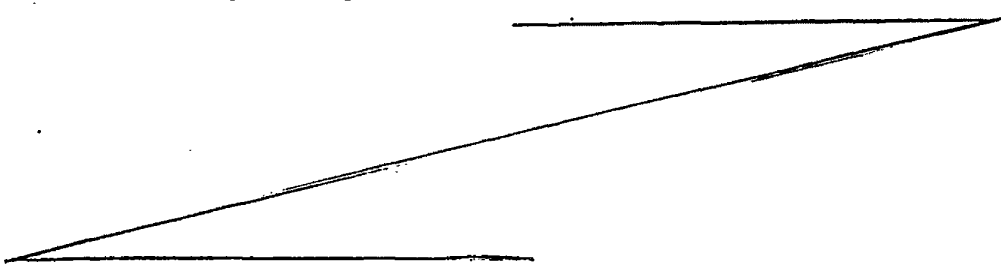
En los compuestos de fórmula I', cualquier radical fenilo sustituido, representado por  $R_1$  o  $R_4$ , significa preferiblemente



fenilo sustituido por hasta dos sustituyentes que se seleccionan por su parte entre 1 a 2 átomos de cloro y uno o dos radicales metilo o etilo, preferiblemente fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro en la posición o las posiciones meta o para, o por un radical metilo, más preferiblemente aún por un radical metilo. En los compuestos de fórmula I", cualquier radical fenilo sustituido, representado por  $R_1$ , es preferiblemente fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro, por un radical alquilo o alcoxi que contienen 1 o 2 átomos de carbono, o por un átomo de cloro y un radical alquilo o alcoxi que contienen 1 o 2 átomos de carbono, más preferiblemente aún fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro en la posición o las posiciones meta o para, o por un radical metilo o metoxi y, de máxima preferencia, por un átomo de cloro en la posición meta o para, o por un radical metilo. Cualquier radical fenilo sustituido, representado por  $R_4$ , es preferiblemente fenilo sustituido por hasta tres sustituyentes seleccionados entre 1 o 2 átomos de cloro, un radical metilo y un radical metoxi, más preferiblemente aún fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro en la posición o las posiciones meta o para, o por un radical metilo o metoxi, y, de máxima preferencia, fenilo sustituido por un átomo de cloro en la posición meta o para, o por un radical metilo.

Si  $R_3$  significa un radical alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal radical es preferiblemente metilo o etilo, de preferencia metilo para los compuestos que contienen oxígeno.

Para los compuestos que contienen azufre, el citado ra-



dical es preferiblemente metilo o etilo. Si  $R_3$  y  $R_4$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados, forman un anillo heterocíclico, éste es preferiblemente un ciclo piperidino o morfolino en el caso de los compuestos que contienen oxígeno, y, en el caso de los compuestos que contienen azufre, dicho ciclo es preferiblemente piperidino o morfolino, de preferencia piperidino. Si  $R_4$  significa un radical alquilo, éste es preferiblemente alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Una clase preferida de los compuestos de fórmula I' son los compuestos que corresponden a la fórmula I'a,



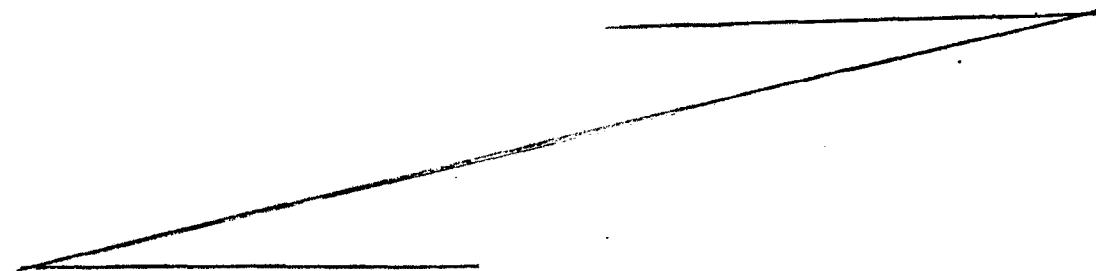
en la que las dos  $R'_{1a}$  significan ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por hasta dos sustituyentes que se seleccionan por su parte entre 1 o 2 átomos de cloro y uno o dos radicales metilo y etilo, y

las dos  $R'_{2a}$  significan un radical de fórmula  $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}'_{3a} \\ \text{R}'_{4a} \end{array}$ ,

en la que  $R'_{3a}$  significa hidrógeno, metilo o etilo, y

$R'_{4a}$  significa ciclohexilo, fenilo

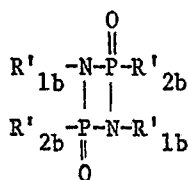
sin sustituir o fenilo sustitui-



do por hasta dos sustituyentes  
 que se seleccionan entre 1 o 2  
 átomos de cloro y uno o dos ra-  
 dicales metilo y etilo,

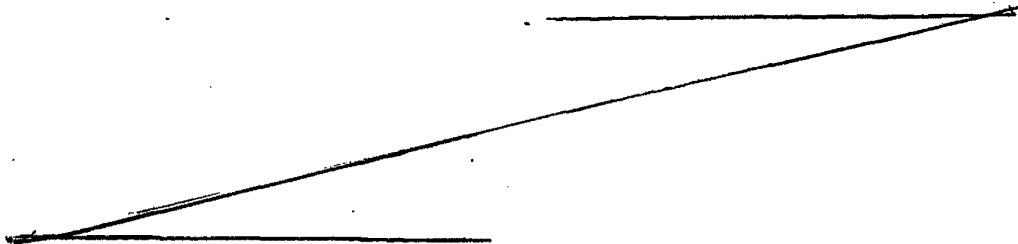
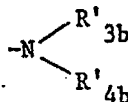
5 o bien  $R'_{3a}$  y  $R'_{4a}$ , junto con el átomo de nitróge-  
 no al que están ligados, forman  
 un ciclo piperidino o morfolino,  
 con la condición de que si simultáneamente  $R'_{3a}$   
 significa hidrógeno y  $R'_{1a}$  significa fenilo  
 10 sin sustituir o fenilo sustituido, el símbolo  
 $R'_{4a}$  signifique únicamente fenilo sin sustituir  
 o fenilo sustituido.

Una clase preferida de los compuestos de fórmula I'a son  
 los compuestos que corresponden a la fórmula I'b,



I'b

15 en la que las dos  $R'_{1b}$  significan fenilo sin sustituir o fenilo  
 sustituido por 1 o 2 átomos de cloro en la posi-  
 ción o las posiciones meta o para, o por un radi-  
 cal metilo, y  
 las dos  $R'_{2b}$  significan un radical de fórmula



en la que  $R'_{3b}$  significa hidrógeno o metilo, y  $R'_{4b}$  tiene, independientemente, uno de los significados indicados para  $R'_{1b}$ .

5 Una clase preferida de los compuestos de fórmula I'b, son los compuestos que corresponden a la fórmula I'c,



en la que las dos  $R'_{1c}$  significan fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un radical metilo, y

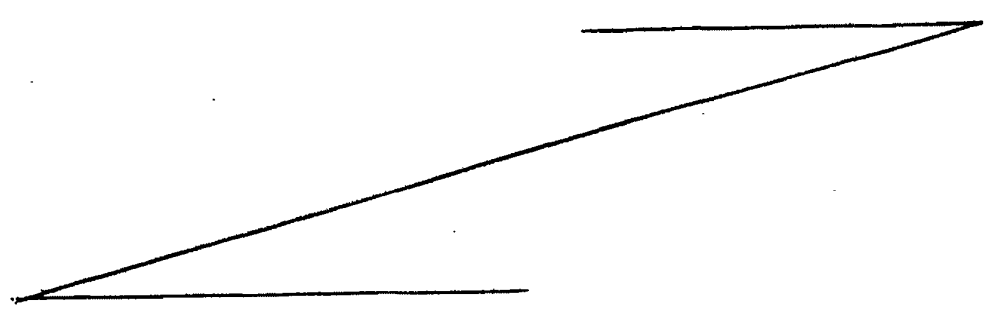
las dos  $R'_{2c}$  significan un radical de fórmula  $-NHR'_{4c}$ ,

10 en la que  $R'_{4c}$  tiene, independientemente, uno de los significados indicados para  $R'_{1c}$ .

Una clase preferida de los compuestos de fórmula I'' son los compuestos que corresponden a la fórmula I''a,



15 en la que las dos  $R''_{1a}$  significan metilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro,



por un radical alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 2 átomos de carbono, o por un átomo de cloro y un radical alquilo o alcoxi que contienen de 1 y 2 átomos de carbono, y

5 las dos  $R''_{2a}$  significan un radical de fórmula  $-N \begin{matrix} \diagup R''_{3a} \\ \diagdown R''_{4a} \end{matrix}$ ,

en la que  $R''_{3a}$  significa hidrógeno, metilo o etilo, y

$R''_{4a}$  significa alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por hasta tres sustituyentes que se seleccionan por su parte entre 1 o 2 átomos de cloro, un radical metilo y un radical metoxi,

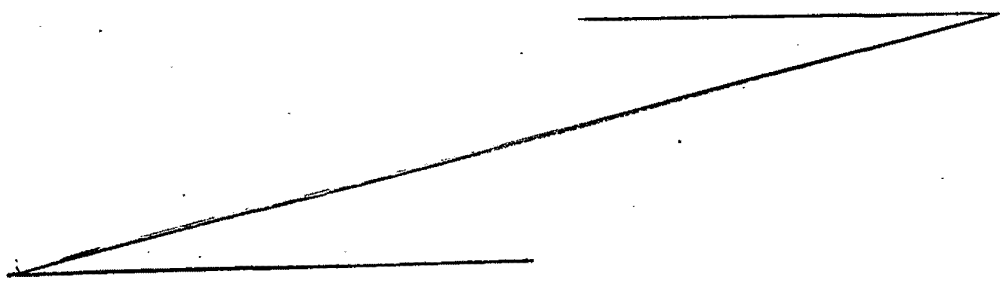
10

15

o  $R''_{3a}$  y  $R''_{4c}$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados, forman un ciclo piperidino o morfolino.

20

Una clase preferida de los compuestos de fórmula I<sup>a</sup> son los compuestos que corresponden a la fórmula I<sup>b</sup>,



en la que las dos  $R''_{1b}$  significan fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro en la posición(es) meta o para, o por un radical metilo o metoxi, y

5 las dos  $R''_{2b}$  significan un radical de fórmula  $\begin{matrix} & R''_{3b} \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R''_{4b} \end{matrix}$ ,

en la que  $R''_{3b}$  significa hidrógeno, metilo o etilo, y

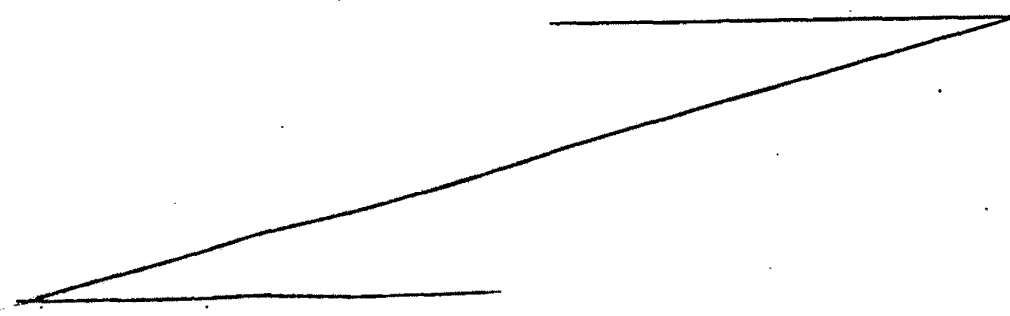
$R''_{4b}$  significa alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro en la posición(es) meta o para, o por un radical metilo o metoxi,

10

15

o bien  $R''_{3b}$  y  $R''_{4b}$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados, forman un ciclo piperidino.

Una clase preferida de los compuestos de fórmula I''b son los compuestos que corresponden a la fórmula I''c,



en la que las dos  $R''_{1c}$  significan fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un átomo de cloro en la posición meta o para, o por un radical metilo, y

las dos  $R''_{2c}$  significan un radical de fórmula  $-NH-R''_{4c}$ ,

5

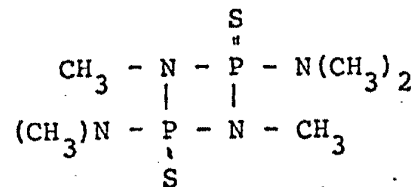
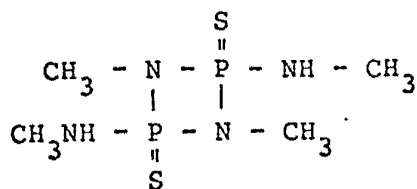
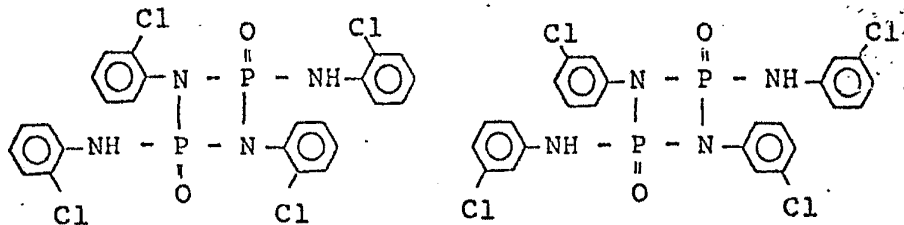
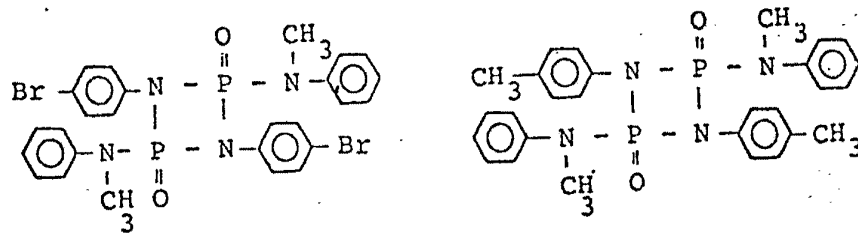
en la que  $R''_{4c}$  tiene, independientemente, uno

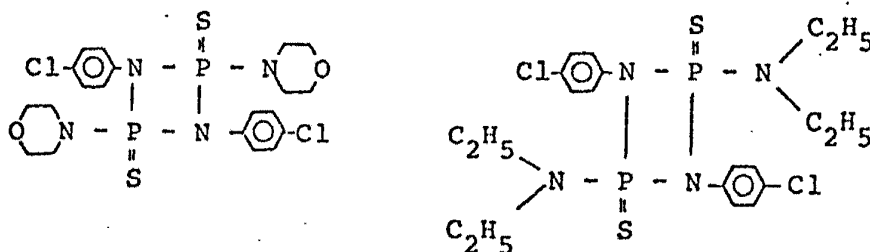
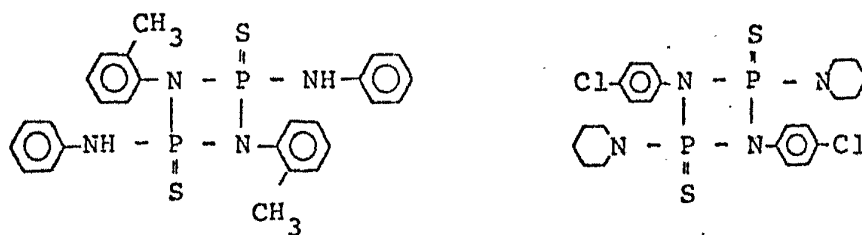
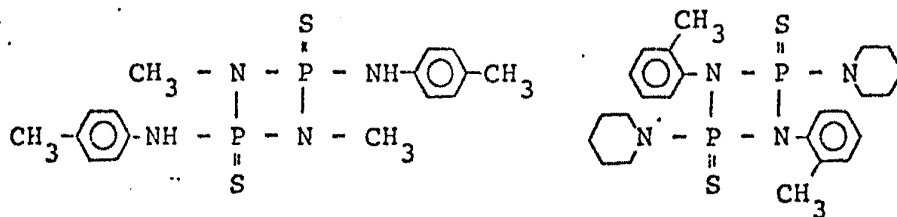
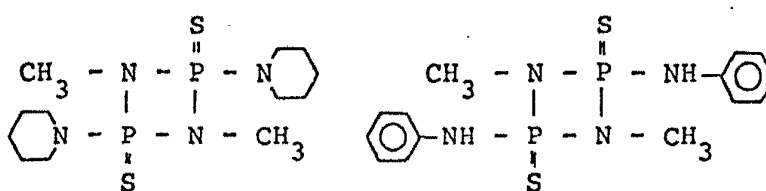
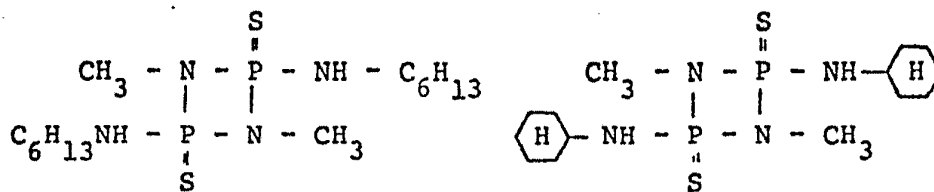
de los significados indicados

para  $R''_{1c}$ .

Como ejemplos de compuestos de fórmula I pueden darse los

siguientes:

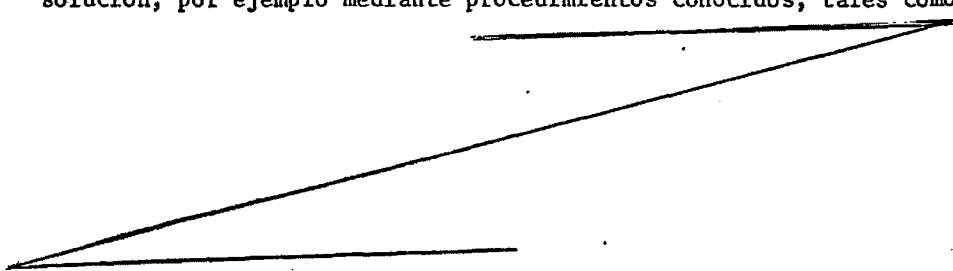




La producción de los compuestos de fórmula I es conocida. Los compuestos de fórmula I' pueden producirse, por ejemplo, de acuerdo con los procedimientos descritos en Liebigs Annalen der Chemie 407, 311-316 (1915) y en Berichte 29, 716 (1896), mientras que los  
5 compuestos de fórmula I" pueden producirse, por ejemplo, de acuerdo con los procedimientos descritos en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4ta Edición, tomo 12/II, 978-981 o en Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 343, 154-164, (1966).

La presente invención proporciona además un método para  
10 la producción de celulosa regenerada, resistente a la combustión, caracterizado por el hecho de que se regenera la celulosa desde su solución, por ejemplo viscosa, conteniendo dicha solución un compuesto de fórmula I, tal como arriba definida. El término "celulosa regenerada" es bien conocido en el respectivo arte. Entre los procedimientos para la producción de la celulosa regenerada se incluyen  
15 aquellos que involucran la formación, en una fase determinada, de una sal alcalina del xantato de celulosa, o bien de un complejo de la celulosa con el hidróxido cupro-tetramina; dichos procedimientos son adaptados, de acuerdo con la presente invención, de modo que  
20 incluyen la regeneración de la celulosa desde su solución que contiene el compuesto de fórmula I como agente ignífugo. De preferencia, la celulosa es regenerada desde una solución de una sal alcalina del xantato de celulosa.

Anteriormente a su regeneración, se vuelve la celulosa en  
25 solución, por ejemplo mediante procedimientos conocidos, tales como



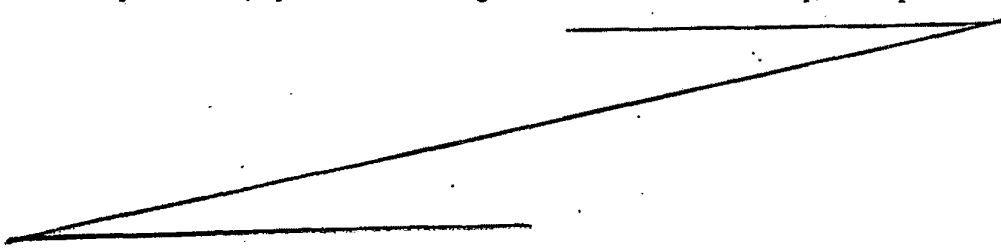
la conversión de la celulosa en un derivado soluble por el método xantato, o bien por formación de un complejo de celulosa con el hidróxido cupro-tetramina. A continuación se añade el compuesto de fórmula I a la solución de celulosa, por ejemplo, tal cual o bien en forma de una dispersión fina en agua, preferiblemente éste último. Si se añade el compuesto por sí solo, éste puede introducirse en la solución de la celulosa, bien continuamente, bien discontinuamente, o sea en porciones, después de lo cual se agita la solución de la celulosa a fondo para lograr una distribución homogénea del compuesto de fórmula I en la citada solución. La misma técnica puede adoptarse asimismo para la adición del compuesto en forma de dispersión acuosa. La concentración de la dispersión acuosa es preferiblemente del 15 al 30% en peso del compuesto, o, de preferencia, del 20 al 25%. Para fines comerciales, conviene vender el compuesto de fórmula I, o una dispersión acuosa del mismo según indicada más arriba, en recipientes adecuados.

En todos estos casos, puede ser de ventaja de añadir al medio de la celulosa estabilizadores de la dispersión y/o agentes de dispersión convencionales para favorecer la distribución uniforme del compuesto en la solución de celulosa. La cantidad del compuesto de fórmula I presente en la solución de celulosa destinada a la formación de celulosa regenerada, es preferiblemente entre un 10 y un 35%, de preferencia entre un 15 y un 25% calculado sobre el peso de la materia celulósica inicial, por ejemplo  $\alpha$ -celulosa. De acuerdo con lo susodicho, la celulosa regenerada con estabilidad a la com-

bustión, preparada de acuerdo con la presente invención, contiene preferiblemente el compuesto de fórmula I en una cantidad del 10 al 35%, más preferiblemente aún entre un 15 y un 25% calculado sobre el peso de la materia celulósica de partida.

5                   A la solución de celulosa se pueden añadir, además del compuesto de fórmula I, otros compuestos ignífugos, por ejemplo los productos obtenidos por reacción del cloruro de fósforo-nitrilo con glicoles. Entre tales compuestos ignífugos apropiados se incluyen los productos obtenidos por reacción de un cloruro de fósforo-  
10                   nitrilo con neopentilglicol o con otros glicoles, según se describe en la publicación de la solicitud de Patente alemana No. 2.316.959. De acuerdo con una variante preferida de la presente invención, la celulosa regenerada, resistente a la combustión, contiene como agentes ignífugos un compuesto de fórmula I en asociación con un produc-  
15                   to obtenido por reacción de un cloruro de fósforo-nitrilo con un glicol, preferiblemente con un neupentil-glicol. Al adoptarse tales agentes ignífugos adicionales, éstos se emplean preferiblemente en una cantidad que puede llegar hasta el 90% calculado sobre el peso total del agente ignífugo presente, preferiblemente en una cantidad  
20                   de un 10 a un 70% y, en especial, entre un 15 y un 60%.

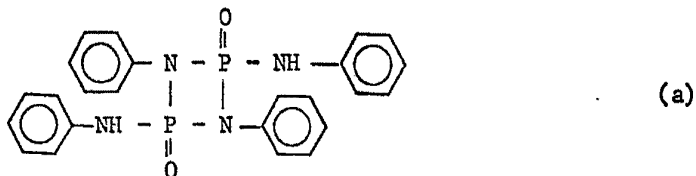
                  La celulosa regenerada puede ser en forma de filamentos o de láminas. Aparte de su resistencia a la inflamación, la celulosa regenerada y resistente a la combustión, preparada de acuerdo con la presente invención, posee sus propiedades originales, técnicamente importantes, que son sólo ligerísimamente afectadas por la presen-  
25





Producción de compuestos ignífugos de fórmula I

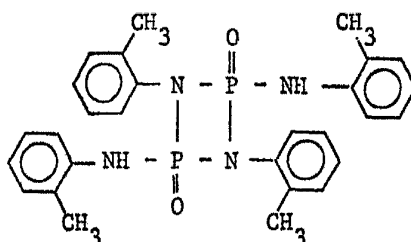
a) Producción del compuesto de fórmula



Se introducen 14,2 partes de oxiclорuro de fósforo y 24 partes de clorhidrato de anilina finamente molturado en 100 partes de xileno en un aparato mezclador de un material resistente al cloruro de hidrógeno y provisto de un agitador, un termómetro interno y un condensador de reflujo. Al principio se lleva la mezcla a 120° agitándola a fondo, bajo una débil corriente de nitrógeno y con exclusión de humedad, y se la mantiene a esta temperatura durante 15 horas. Seguidamente se calienta la mezcla al reflujo (temperatura interna 135°). Después de ulteriores 45 horas, tiempo durante el cual el cloruro de hidrógeno está eliminado, la reacción llega a su fin. Después de enfriar a temperatura ambiente, se separa por filtración la sustancia sólida formada durante la reacción. A continuación se extrae la sustancia con agua hirviente y se la seca. Se obtienen 19 partes de un sólido blanco, o sea la materia ignífuga, con un punto de fusión de 360° - 362°. Dicha materia activa puede utilizarse en la forma de una dispersión acuosa para la producción de materias de celulosa regenerada de baja inflamabilidad. Los

compuestos Nos. 1, 3, 5 y 6 indicados en la Tabla 1 fueron producidos de manera similar.

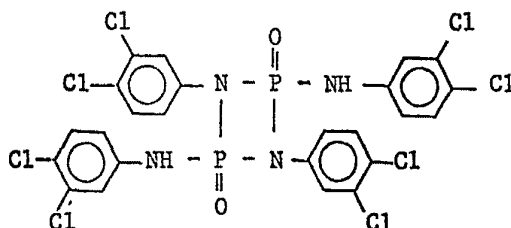
b) Producción del compuesto de fórmula



14,2 partes de oxicloriguro de fósforo y 26,6 partes de clor-  
5 hidrato de orto-toluidina finamente molturado en 100 partes de o-di-  
clorobenceno se introducen en un aparato mezclador de un material  
resistente al cloriguro de hidrógeno y provisto de un termómetro inter-  
no y un condensador de reflujo. Al principio se lleva la mezcla a  
140° por espacio de 30 minutos, con agitación a fondo, en ausencia  
10 de humedad y con una débil corriente de nitrógeno, y luego se man-  
tiene la mezcla a esta temperatura durante 7 horas. Seguidamente se  
la calienta al reflujo (temperatura interna 174° - 180°). Al cabo  
de ulteriores 25 horas, durante las cuales el cloriguro de hidrógeno  
está eliminado, la reacción llega a su término. A continuación se  
15 enfría la mezcla de la reacción a temperatura ambiente y la sustan-  
cia sólida formada durante la reacción se separa por filtración.  
Se extrae la sustancia con agua hirviente y seguidamente se seca.  
Se obtienen 21 partes de materia ignífuga en forma de sólido blanco

con un punto de fusión de 311° - 314°C. La materia activa puede utilizarse en forma de una dispersión acuosa para la producción de materiales de celulosa regenerada de baja inflamabilidad. Los compuestos Nos. 2, 4, 8, 9 y 10 indicados en la Tabla 1 más adelante fueron producidos de manera similar.

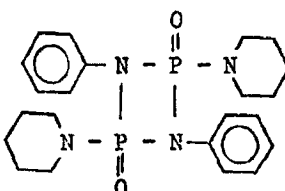
c) Producción del compuesto de fórmula



Se introducen 14,2 partes de oxícloruro de fósforo en 16 partes de xileno en un aparato mezclador de un material resistente al cloruro de hidrógeno y provisto de un termómetro interno y un condensador de reflujo. Se enfría la mezcla a 3° aproximadamente con agitación a fondo. A la mezcla de la reacción se añaden, por gotas, a 0° - 10°, por espacio de 50 minutos, bajo una débil corriente de nitrógeno y con exclusión de humedad, 30 partes de 3,4-dicloroanilina disuelta en 80 partes de xileno. Seguidamente se calienta la mezcla a 115° y se la mantiene a esta temperatura durante 4 horas. A continuación se lleva la mezcla al reflujo (temperatura interna 135°). Al cabo de ulteriores 24 horas, durante las cuales el cloruro de hidrógeno está eliminado, la reacción llega a su fin.

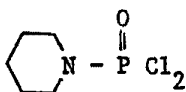
Después de enfriar a temperatura ambiente, la sustancia sólida formada durante la reacción se separa por filtración. El producto se extrae con agua hirviente y luego se seca. Se obtienen 30 partes de materia ignífuga en forma de un sólido blanco con un punto de fusión de  $> 360^{\circ}\text{C}$ . El compuesto No. 7 indicado en la Tabla 1 más adelante fué producido de manera similar.

d) Producción del compuesto de fórmula



d,a) Se introducen 160 partes de oxicloriguro de fósforo y 430 partes de xileno en un aparato mezclador. Luego se añaden, por gotas, a  $0^{\circ} - 50^{\circ}$ , por espacio de 90 minutos, con agitación a fondo y bajo una débil corriente de nitrógeno, 170 partes de piperidina disuelta en 430 partes de xileno. A continuación se lleva la mezcla de la reacción a  $85^{\circ}$  y se la mantiene a esta temperatura durante 3 horas. El clorhidrato de piperidina formado durante la reacción se separa por filtración, el filtrado se concentra y el aceite amarillo resultante se destila a  $124^{\circ} - 128^{\circ}/11$  mm de Hg.

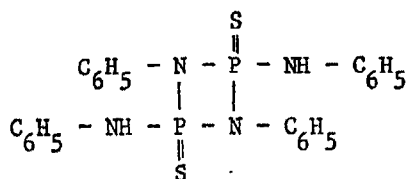
Se obtienen 96,5 partes de un aceite incoloro que consta del compuesto de fórmula



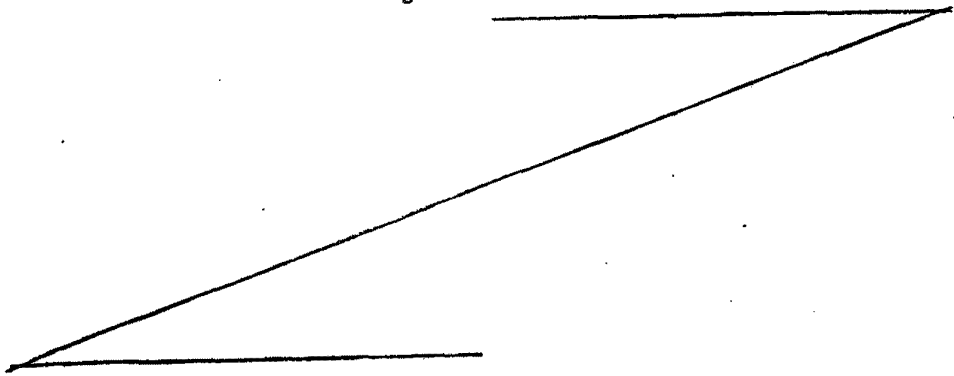
(d,a)

d,b) En un aparato mezclador se mezclan 80 partes de o-diclorobenceno, 48 partes de clorhidrato de anilina y 75 partes del compuesto (d,a) arriba obtenido, y la mezcla se calienta a 100° con agitación a fondo y bajo una débil corriente de nitrógeno. Después de mantener la mezcla de la reacción a 100° durante 8 horas, se la lleva a 175° - 180°. Después de 40 horas a la citada temperatura, la reacción está completada. Luego se enfría la mezcla de la reacción, y el sólido separado se filtra y se seca. El polvo cristalino obtenido se suspende en agua, luego se filtra y se seca. Se obtienen aproximadamente 70 partes del compuesto (d) en forma de un sólido blanco, el cual se purifica ulteriormente por recristalización de alcohol. El compuesto tiene un punto de fusión de 230° - 231°C. Los compuestos indicados en la Tabla 2 más adelante fueron producidos de manera similar.

15 e) Producción del compuesto de fórmula

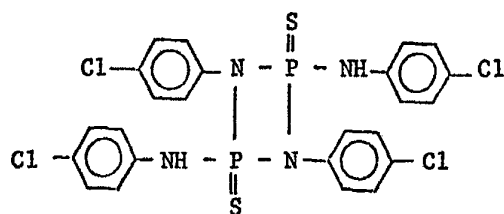


(e)



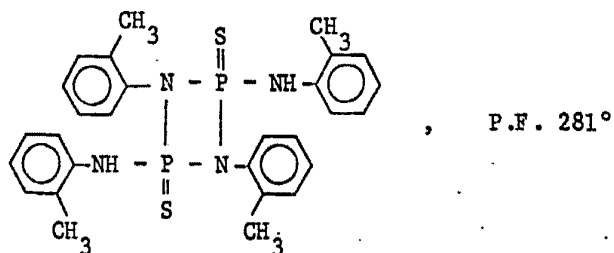
En un aparato mezclador se mezclan 45,7 partes de cloruro de tiofosforilo ( $\text{PSCl}_3$ ), 235 partes de xileno y 70 partes de clorhidrato de anilina y luego se calienta la mezcla a  $120^\circ$  bajo una débil corriente de nitrógeno. Se mantiene la mezcla a esta temperatura durante 15 horas y seguidamente se la calienta a  $135^\circ$  por espacio de ulteriores 45 horas. Una vez terminada la reacción, la mezcla se enfría, y el sólido separado se filtra y se seca. El polvo cristalino obtenido se suspende en ácido clorhídrico diluido, luego se filtra y se lava con agua hasta quedar neutro. Se obtienen aproximadamente 50 partes de un compuesto de fórmula (e), el cual se purifica ulteriormente por recristalización de clorobenceno. Sin embargo, la recristalización no es necesaria para la producción según la invención de celulosa regenerada resistente a la combustión.

El producto consta de un sólido blanco con un punto de fusión de  $243^\circ - 246^\circ$ . De manera similar se produce el compuesto de fórmula

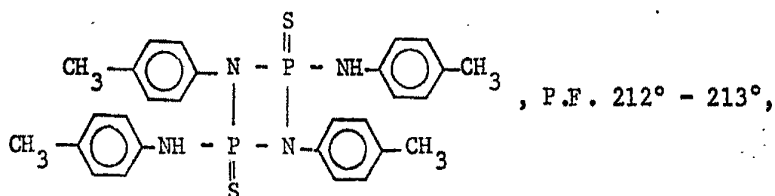


con un punto de fusión de  $238^\circ - 240^\circ\text{C}$ , partiendo de 67,8 partes de cloruro de tiofosforilo, 610 partes de xileno y 131,2 partes de clorhidrato de p-cloroanilina.

Los compuestos de fórmula

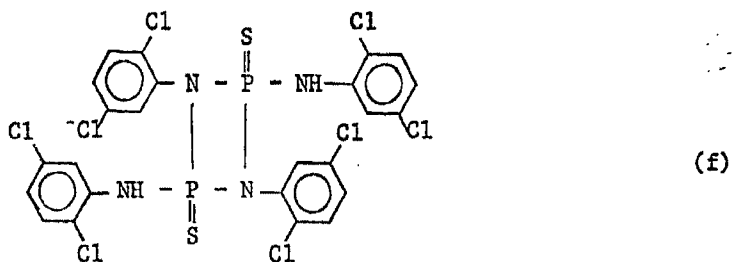


y



fueron producidos de manera similar a partir de 33,9 partes de cloruro de tiosforilo, 300 partes de xileno y 57,4 partes de clorhidrato de orto- o para-toluidina.

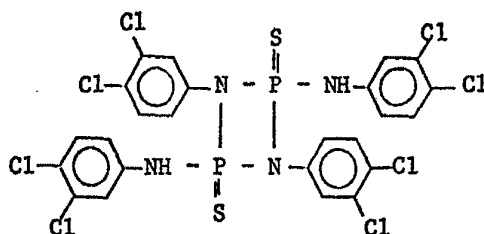
5 f) Producción del compuesto de fórmula (f)



En un aparato mezclador se mezclan 33,9 partes de cloruro de tiosforilo, 110 partes de orto-diclorobenceno y 79,4 partes de clorhidrato de 2,5-dicloroanilina y luego se calienta lentamente la

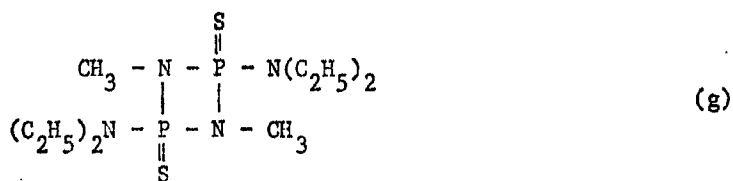
mezcla a 150° bajo una corriente de nitrógeno. Después de mantener la mezcla a 150° durante 15 horas, se la lleva a 175° por espacio de 8 horas. Después de dejar enfriar, se libera la mezcla de la reacción del disolvente bajo vacío y, después de recrystalizar varias veces el producto de clorobenceno, se obtiene el compuesto requerido con un punto de fusión de 253° - 256°.

El compuesto de fórmula

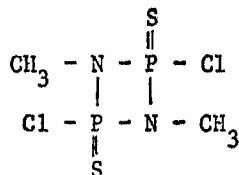


con un punto de fusión de 223° - 226° se produce de manera similar a partir de clorhidrato de 3,4-dicloroanilina.

10 g) Producción del compuesto de fórmula (g)

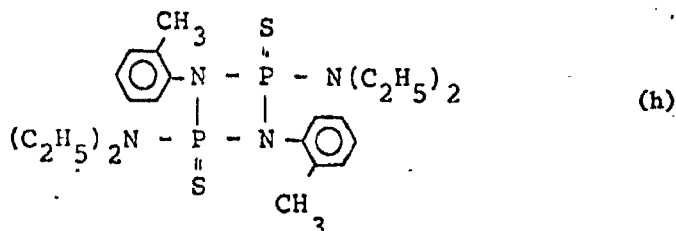


Se disuelven 13 partes de 2,4-ditio-2,4-dicloro-1,3-dimetil-ciclo-difosfaceno de fórmula

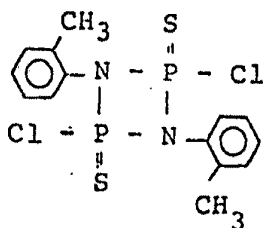


en 400 partes de benceno en un aparato mezclador y luego se añade, a 20° y por espacio de 20 minutos, una solución de 15 partes de dietilamina en 170 partes de benceno. Se mantiene la mezcla a temperatura ambiente durante 24 horas y luego se la separa por filtración. El filtrado se concentra y se enfría, después de lo cual el producto deseado se separa por cristalización. El producto tiene un punto de fusión de 168° - 170°.

h) Producción del compuesto de fórmula (h)



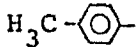
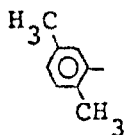
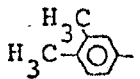
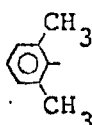
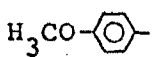
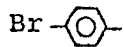
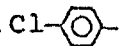
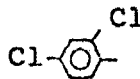
Se suspenden 10,2 partes de 2,4-ditio-2,4-dicloro-1,3-bis(2-metilfenil)-ciclo-difosfaceno de fórmula



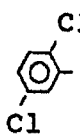
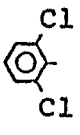

en 60 partes de benceno en un aparato mezclador, y luego se añaden por gotas, a 20° y por espacio de 4 minutos, 8 partes de dietilamina. Se mantiene la mezcla a 20° durante 4 horas con débil enfriamiento externo y luego se la calienta al reflujo durante 2 horas. Seguida-




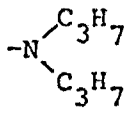

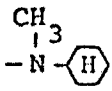
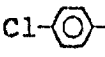

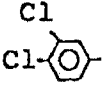

T A B L A 1

| $  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{X} - \text{N} - \text{P} - \text{NH} - \text{X} \\    \quad   \\  \text{X} - \text{NH} - \text{P} - \text{N} - \text{X} \\  \parallel \\  \text{O}  \end{array}  $ |   |         |
|--|---|---------|
| No.  | X   | P.F. °C |
| 1  |    | 325-328 |
| 2  |    | 304-307 |
| 3  |    | 358-360 |
| 4  |  | >360    |
| 5  |  | 320-322 |
| 6  |  | >360    |
| 7  |  | >360    |
| 8  |  | 290-293 |

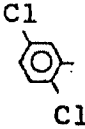

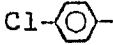
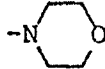

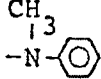
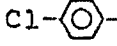
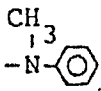
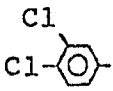
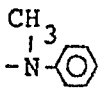

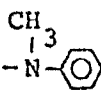
T A B L A 1 (continuación)

| No. | X   | P.F. °C |
|-----|---|---------|
| 9   |  | 298-301 |
| 10  |  | >360    |
| 11  |  | >360    |

T A B L A 2

| $  \begin{array}{cccc}  & & \text{O} & \\  & &    & \\  \text{R}_1 & - \text{N} & - \text{P} & - \text{R}_2 \\  &   &   & \\  \text{R}_2 & - \text{P} & - \text{N} & - \text{R}_1 \\  &    & & \\  & \text{O} & &   \end{array}  $ |   |  |         |  |
|--|---|--|---------|--|
| No.  | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>   | P.F. °C |  |
| 12   |  |  | 173-174 |  |
| 13   |  |   | 315-316 |  |
| 14   |  |   | 273-275 |  |
| 15   |  |   | 254-256 |  |

T A B L A 2 (continuación)

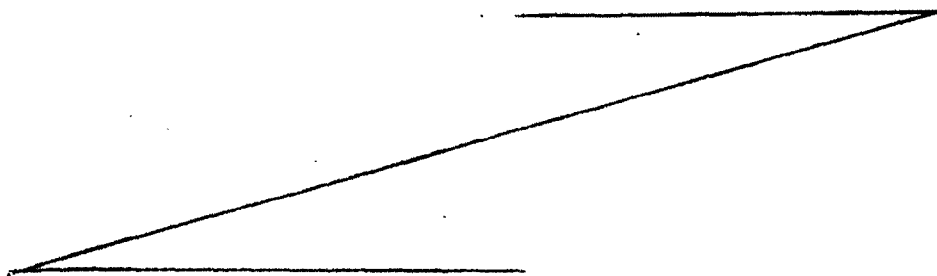
| N o. | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>  | P.F. °C |
|------|---|---|---------|
| 16   |    |    | 232-233 |
| 17   |    |    | 265-267 |
| 18   |    |    | 227-228 |
| 19   |  |  | 293-296 |
| 20   |  |  | 257-258 |
| 21   |  |  | 186-187 |

Producción de celulosa regenerada resistente a la combustión

E J E M P L O 1

5 Se molturan a un polvo fino durante 4 horas 15 partes del compuesto ignífugo de fórmula (a) junto con 3,75 partes de un agente de dispersión a base de naftaleno-sulfonato sódico y 56,25 partes de agua; la molturación se efectúa por rotación a una velocidad de 1.500 revoluciones por minuto, en presencia de 75 partes de bolas de cuarcita y enfriando con hielo durante todo el proceso. Después de eliminar las bolas de cuarcita por filtración, se obtienen 67 partes de una dispersión acuosa que contiene un 20% del compuesto ignífugo.

15 Se introducen, agitando, 18 partes de la dispersión acuosa en 200 partes de una solución de xantato de celulosa que contiene 18 partes de  $\alpha$ -celulosa. De acuerdo con un procedimiento de hilatura usual, se prensa la solución a través de orificios en un baño de precipitación que contiene por litro 125 g de ácido sulfónico, 240 g de sulfato de sodio anhidro y 12 g de sulfato de cinc anhidro. Las fibras resultantes se lavan a fondo y se las elabora a géneros de punto que se someten seguidamente a un ensayo ignífugo, mediante el ensayo de Fenimore and Martin, descrito en Modern Plastics, noviembre de 1966, con el fin de determinar el valor del límite de oxígeno (LOI). Para establecer la propiedad ignífugo conferida mediante la incorporación del compuesto de fórmula (a), se comparan los resultados obtenidos en el ensayo con una muestra de celulosa regenerada



sin tratar.

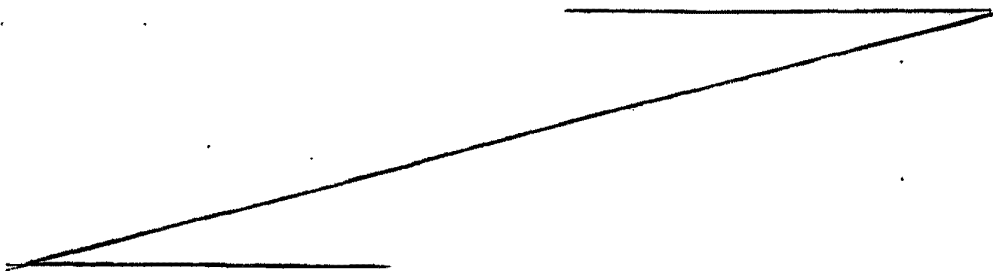
De manera similar se produce la celulosa regenerada resistente a la combustión, la cual contiene los demás compuestos de fórmula I descritos en los Ejemplos de b) a h) y los indicados en las Tablas 1 y 2 anteriores.

E J E M P L O 2

Se introducen sucesivamente 9 partes de una dispersión acuosa al 20% del compuesto ignífugo de fórmula (a) (producido tal como se describe en el Ejemplo 1) y 5,15 partes de una dispersión acuosa al 35% del producto obtenido por reacción de cloruros de fóforo-nitrilo oligoméricos con 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (producido tal como se describe en el Ejemplo 4 de la publicación de la solicitud de Patente alemana No. 2.316.959) en 200 partes de una solución de xantato de celulosa que contiene 18 partes de  $\alpha$ -celulosa; la adición se efectúa con agitación.

El subsiguiente procedimiento para la producción, así como el ensayo de la celulosa regenerada con propiedad ignífuga se efectúan de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1.

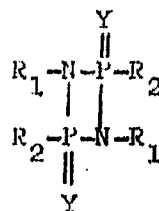
-----  
-----  
-----  
-----  
-----



N O T A .-

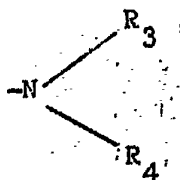
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones -  
10 anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a solicitudes de patentes, presentadas en Suiza,  
15 bajo los números 15814/73, de 9 de noviembre de 1.973, 1934/73, de fecha de 12 de febrero de 1.974; 7882/74, de 10 de junio de 1.974 y 8681/74, de 25 de junio de 1.974, 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 PREPARAR CELULOSA REGENERADA, RESISTENTE A LA COMBUSTION; caracterizándose por lo siguiente:

20 1ª.- Procedimiento para preparar celulosa regenerada, resistente a la combustión, caracterizado porque la celulosa se regenera en su propia solución la cual contiene como agente ignífugo un compuesto que corresponde a la fórmula I,



30 en la que las dos Y significan oxígeno o azufre, las dos R<sub>1</sub> significan ciclohexilo, fenilo sin sustituir o

fenilo sustituido por hasta tres sustituyentes que se seleccionan por su parte entre 1 a 3 átomos de cloro, 1 átomo de bromo en la posición para, uno a tres radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y uno a tres radicales alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el conjunto de átomos de carbono en los radicales alquilo y/o alcoxi 4 como máximo, y, si Y significa azufre, las dos  $R_1$  también pueden significar metilo, y las dos  $R_2$  significan un radical de fórmula



en la que  $R_3$  significa hidrógeno o alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y  $R_4$  significa alquilo que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por hasta tres sustituyentes que se seleccionan por su parte entre 1 a 3 átomos de cloro, 1 átomo de bromo en la posición para, uno a tres radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y uno a tres radicales alcoxi que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, siendo el conjunto de átomos de carbono en los radicales alquilo y/o alcoxi 4 como máximo, o bien  $R_3$  y  $R_4$ , junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados y, en caso dado, con un ulterior heteroátomo, forman un anillo heterocíclico saturado de 5 o 6 miembros, con la condición de que si simultáneamente Y significa oxígeno,  $R_3$  significa hidrógeno y  $R_1$  significa fenilo sin sustituir o sustituido, el símbolo

R<sub>4</sub> deba significar únicamente fenilo sin sustituir o fenilo sustituido.

5                    2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se incorpora en una cantidad del 10 al 35%, calculado sobre el peso de la materia celulósica inicial.

10                   3a.- Procedimiento según la reivindicación 2a, caracterizado porque el compuesto de fórmula I se incorpora en una cantidad del 15 al 25%, calculado sobre el peso de la materia celulósica inicial.

15                   4a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de fórmula I, se incorpora junto con un producto obtenido por reacción de un cloruro de fósforo-nitrilo con un glicol.

                    5a.- Procedimiento según la reivindicación 4a, caracterizado porque el glicol es neopentilglicol.

20                   6a.- Procedimiento según la reivindicación 4a ó 5a, caracterizado porque el producto de reacción se incorpora en una cantidad que puede llegar hasta el 90% calculado sobre el peso total del agente ignífugo presente.

25                   7a.- Procedimiento según la reivindicación 6a, caracterizado porque la cantidad del producto de reacción es del 10 al 70% calculado sobre el peso total del agente ignífugo presente.

30                   8a.- Procedimiento según la reivindicación 7a, caracterizado porque la cantidad del producto de reacción es del 15 al 60% calculado sobre el peso

total del agente ignífugo presente.

5 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la solución de celulosa es una solución de sal alcalina de xantato de celulosa.

10 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el compuesto de fórmula I, se añade finamente dispersado en agua, a la solución de celulosa.

10 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque la dispersión acuosa contiene el compuesto dispersionado en una concentración del 15 al 30% en peso.

15 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque la concentración es del 20 al 25%.

20 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque la solución celulósica, a partir de la cual se ha de producir la celulosa regenerada resistente a la combustión, contiene una dispersión de estabilizador y/o un agente de dispersión.

25 14ª.- Procedimiento para preparar celulosa regenerada, resistente a la combustión; tal y como queda sustancialmente descrito e ilustrado en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

SANJOZ, A.G.

GOMEZ ACEBO Y MÓDIZ

c. p. Firmados L. García Fernández

27 AGO, 1976