

Int. Cl.: C08B, C08K

PATENTE DE INVENCION
Case 150-3581
3700/RA/HP

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva 25 NOV. 1976

sobre:

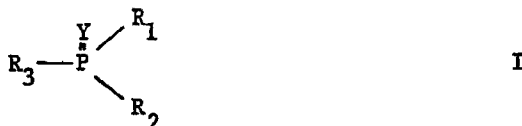
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CELULOSA
REGENERADA DE BAJA INFLAMABILIDAD. 434791

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

5

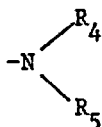
La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar celulosa de reducida inflamabilidad, especialmente celulosa regenerada que tiene incorporada, como agente ignífugo, una amida del ácido fosfórico o tiofosfórico.

La presente invención proporciona, por lo tanto, celulosa regenerada, de reducida inflamabilidad, que contiene, como agente ignífugo, una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I,



en la que Y significa oxígeno o azufre,

5 o bien R₁ y R₂ significan, cada una independientemente,



en donde o bien R₄ significa hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),

10

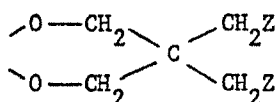
y R₅ significa alquilo (C₁-C₁₂), ciclohexilo, bencilo, fenilo o fenilo sustituido por uno a tres sustituyentes que se seleccionan entre 1 átomo de bromo, 1 a 3 átomos de cloro, uno a tres grupos alquilo (C₁-C₄) y/o uno a tres grupos alcoxi (C₁-C₄), conteniendo dichos sustituyentes un máximo de 4 átomos de carbono en total,

15

o bien R₄ junto con R₅ y con el átomo de nitrógeno al que están ligadas forman

un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros que contiene 1 o 2 heteroátomos,

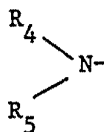
o bien R_1 y R_2 juntas forman un grupo



5

en donde cada una de Z significa, independientemente, hidrógeno o alquilo (C_1-C_3),

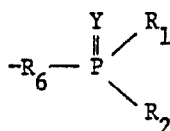
y R_3 significa un grupo



en donde R_4 y R_5 son tales como definidas más arriba,

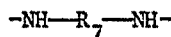
10

o un grupo

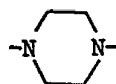


en donde R_1 , R_2 e Y son tales como definidas más arriba,

y R_6 significa un grupo

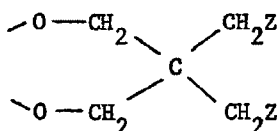


en donde R_7 significa alquileo
 (C_2-C_{10}) o fenileno,
o un grupo



con el requisito de que

5 a) si R_1 y R_2 juntas forman el grupo



la Y signifique azufre,

b) si cualquier R_5 significa alquilo (C_1-C_{12}),

la Y signifique azufre,

y c) si cualquier R_4 significa alquilo (C_3 o C_4),

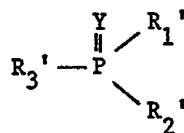
10 la R_5 del mismo grupo amino signifique alquilo.

Si cualquier significado, por ejemplo $\begin{matrix} & R_4 \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R_5 \end{matrix}$, ocurre

más de una vez, éstos pueden ser iguales o diferentes.

La celulosa regenerada de baja inflamabilidad, producida de acuerdo con la invención, contiene preferiblemente como agente ignífugo un compuesto de fórmula Ia,

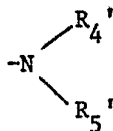
15



Ia

en la que Y es tal como definida más arriba,

o bien R_1' y R_2' significan, cada una independientemente,



en donde, o bien R_4' significa hidrógeno o

alquilo (C_1-C_3), y

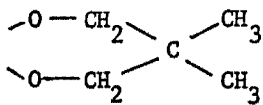
5

R_5' significa alquilo (C_1-C_6), ciclohexilo, fenilo o fenilo sustituido por 1 átomo de bromo en la posición para, por 1 o 2 átomos de cloro, siendo que no más de 1 átomo de cloro ocupe una posición orto, y/o por un grupo alquilo (C_1 o C_2), teniendo el citado grupo fenilo un máximo de dos sustituyentes en total,

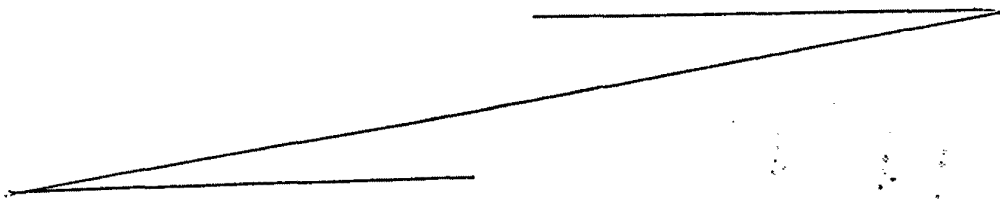
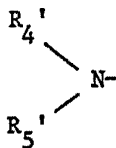
10

15

o bien R_1' y R_2' juntas forman un grupo



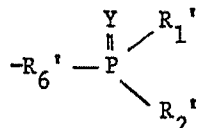
y R_3' significa un grupo



en donde R_4^r y R_5^r son tales como definidas

más arriba,

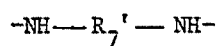
o un grupo



en donde R_1^r , R_2^r e Y son tales como definidas

más arriba, y

R_6^r significa o bien un grupo

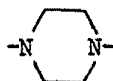


en donde R_7^r significa alquileo

(C_2-C_6) de cadena rec-

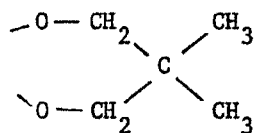
ta o 1,4-fenileno,

o bien un grupo



con el requisito de que

a') si R_1^r y R_2^r juntas forman el grupo



la Y signifique azufre,

b') si cualquier R_5^r significa alquilo (C_1-C_6)

o ciclohexilo, la Y signifique azufre,

5

10

15

y c') si cualquier R_4' significa alquilo (C_2 o C_3),
la R_5' del mismo grupo amino signifique
alquilo.

Entre los agentes ignífugos de fórmula Iao,



5 en la que R_1' , R_2' y R_3' son tales como definidas anteriormen-
te,

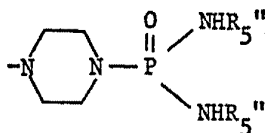
se prefieren los compuestos de fórmula Ibo,



en la que R_5'' significa fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2
átomos de cloro, hallándose no más de 1 átomo
de cloro en la posición orto,

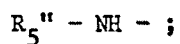
10

y R_3'' significa un grupo $R_5'' - \text{NH} -$,
en donde R_5'' es tal como definida más arriba,
o un grupo



en donde R_5'' es tal como definida más arriba,

especialmente si R_3'' significa un grupo



compuestos particularmente preferidos son los compuestos de fórmula

la Ico,



5 en la que cada una de R_5''' significa, independientemente, orto-, meta- o para-clorofenilo, especialmente si todas las R_5''' son iguales.

Entre los agentes ignífugos de fórmula Ias,

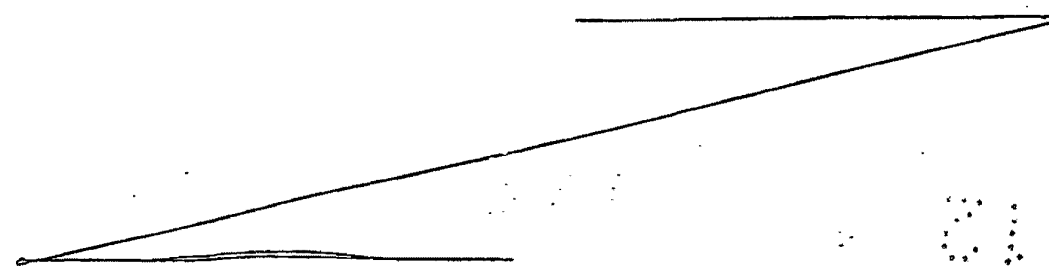
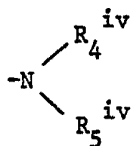


en la que R_1' , R_2' y R_3' son tales como definidas más arriba,

10 se prefieren los compuestos de fórmula Ibs,

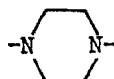


en la que o bien R_1^{iv} y R_2^{iv} significan, cada una independientemente,



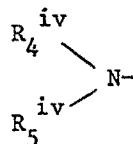
en donde R_1^{iv} y R_2^{iv} son tales como definidas más arriba,

y R_6^{iv} significa $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}-$ o



5

con el requisito de que si cualquier R_4^{iv} significa etilo, la R_5^{iv} del mismo grupo amino sea alquilo; compuestos de fórmula Ibs especialmente preferidos son los compuestos en los que R_3^{iv} significa un grupo



10

en donde R_4^{iv} y R_5^{iv} son tales como definidas más arriba,

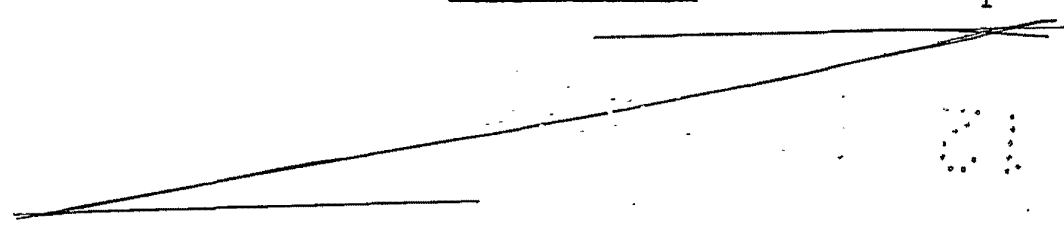
en particular si R_4^{iv} significa hidrógeno; particularmente preferidos son los compuestos de fórmula Ics,




15

en la que R_5^v significa fenilo o fenilo sustituido por 1 o 2 átomos de cloro, siendo que no más de 1 átomo de cloro ocupe una posición orto, o por un grupo metilo.

Como puede observarse, en la fórmula I, R_1 , R_2 y R_3 significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, R_1' ,



R_2' y R_3' , respectivamente, y también R_4 , R_5 , R_6 y R_7 significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, R_4' , R_5' , R_6' y R_7' , respectivamente.

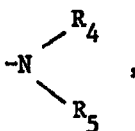
5 Para los compuestos de fórmula Iao, R_1' , R_2' y R_3' significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, R_1'' , R_2'' y R_3'' , respectivamente, y, de mayor preferencia, cada una significa, independientemente, $-NH - R_5'''$. Del mismo modo, R_4' , R_5' y R_6' significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, hidrógeno, R_5'' y  y, de mayor preferencia, R_5'' significa R_5''' .

10

Para los compuestos de fórmula Ias, R_1' , R_2' y R_3' significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, R_1^{iv} , R_2^{iv} y R_3^{iv} , respectivamente, y, de mayor preferencia, cada una significa, independientemente, $-NH - R_5^v$. Del mismo modo, R_4' , R_5' y R_6' significan, de preferencia e independientemente la una de la otra, R_4^{iv} , R_5^{iv} y R_6^{iv} , respectivamente, y, de mayor preferencia, R_4' y R_5' significan, independientemente la una de la otra, hidrógeno y R_5^{iv} .

15

20 Como ejemplos de heteroátomos que en adición al átomo de nitrógeno pueden estar presentes en el radical de fórmula



si tal radical representa un heterociclo saturado de 5 o 6 miembros, pueden darse los átomos de oxígeno, de azufre y de nitrógeno. El he-

terociclo comprende preferiblemente un ciclo piperidino o morfolino.

5 Como ejemplos de radicales alquilo pueden citarse - a menos que se den otras indicaciones - los radicales naturales o sintetizables, primarios, secundarios o terciarios, de cadena recta o ramificada. Ejemplos de tales radicales primarios son: metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, undecilo, dodecilo, preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo.

10 Como ejemplos de radicales alquileno pueden darse: 1,2-etileno, 1,3-propileno, tetrametileno, hexametileno, preferiblemente 1,2-etileno y hexametileno.

15 Como ejemplos de radicales fenilo sustituidos pueden citarse: 2-, 3- o 4-metil-fenilo, 2-, 3- o 4-clorofenilo, 3- o 4-bromofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- o 3,5-diclorofenilo, 2,4,5-triclorofenilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-dimetilfenilo, 2,4,5-, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-metil-4-bromofenilo, 3-metilo-4-bromofenilo, 2-cloro-6-metil-fenilo, 3-cloro-2-metil-fenilo, 4-cloro-2-metil-fenilo, 5-cloro-2-metil-fenilo, 2-, 4-etilfenilo, 2,4-dietilfenilo, 2-, 3-, 4-metoxi-fenilo, 3-cloro-4-metoxi-fenilo, 3-cloro-6-metoxi-fenilo, preferiblemente fenilo, 2-metil-fenilo, 4-cloro-fenilo, 20 2-clorofenilo, 3,4- y 2,5-diclorofenilo.

25 Como ejemplos de radicales $-N(R_4)R_5$ pueden darse los radicales indicados para R_5 , en los que, si R_5 significa fenilo o fenilo sustituido, el símbolo R_4 signifique preferiblemente hidrógeno.

La sustitución del ciclo fenílico por bromo se efectúa preferiblemente en la posición para.

Los compuestos de fórmula I son generalmente conocidos o pueden producirse de manera en sí conocida.

5 Así, los compuestos de fórmula I, en la que Y significa oxígeno, pueden producirse de acuerdo con el procedimiento descrito en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4^a edición, tomo 12/II , páginas 465-475.

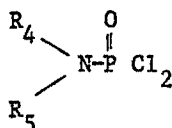
Los compuestos, en los que R_1 y R_2 significan $\begin{matrix} & R_4 \\ & / \\ -N & \\ & \backslash \\ & R_5 \end{matrix}$

10 e Y significa O, puede producirse, por ejemplo, por reacción de oxiclورو de fósforo con una amina primaria o secundaria en presencia de un agente aceptor de ácidos y eventualmente en presencia de un disolvente inerte. Como agente aceptor de ácidos puede utilizarse la amina que toma parte en la reacción en un exceso correspondiente
15 y/o una amina terciaria, tal como piridina. Disolventes inertes apropiados son, por ejemplo, benceno, tolueno, cloro- o diclorobenceno, tetrahidrofurano, éter dietílico. Ejemplos análogos para la producción de compuestos específicos figuran además en la literatura, por ejemplo en Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,
20 tomo 28, páginas 619-620 (1895) y en Liebig's Annalen der Chemie, tomo 326, páginas 251-252 (1903). Así, de acuerdo con este esquema, pueden producirse los compuestos Nos. 2, 3, 4, 6, 7, 8a y 8b indicados en la Tabla 1 más adelante. De acuerdo con el procedimiento descrito en la Industrial and Engineering Chemistry, Process Research

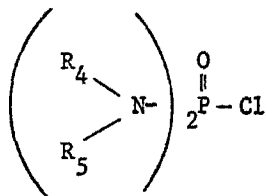
•
•
•
•
•
•
•
•
•
•

and Development, tomo 13, No. 1, páginas 85-86 (1974), pueden producirse los compuestos Nos. 1, 5 y 9 indicados en la Tabla 1 más adelante.

5 En algunos casos, conviene hacer reaccionar primeramente el tricloruro de fósforo, preferiblemente con una amina secundaria en un disolvente inerte y en presencia de un agente aceptor de ácidos. Como agente aceptor de ácidos se utiliza preferiblemente un exceso correspondiente de la amina a reaccionar. La triamida del ácido fosforoso resultante es seguidamente oxidada para dar la triamida del ácido fosfórico. Ejemplos de este procedimiento de producción figuran, por ejemplo, en Zh. obshch. Khim., tomo 43, No. 9, 10 páginas 1900-1903 (1973) o en el Journal of the Chemical Society, Londres, página 4682 (1957). De acuerdo con este procedimiento, se produce el compuesto No. 8 que figura en la Tabla 1. En cuanto a las 15 triamidas asimétricas del ácido fosfórico, conviene producir primeramente el dicloruro de monoamida del ácido fosfórico de fórmula

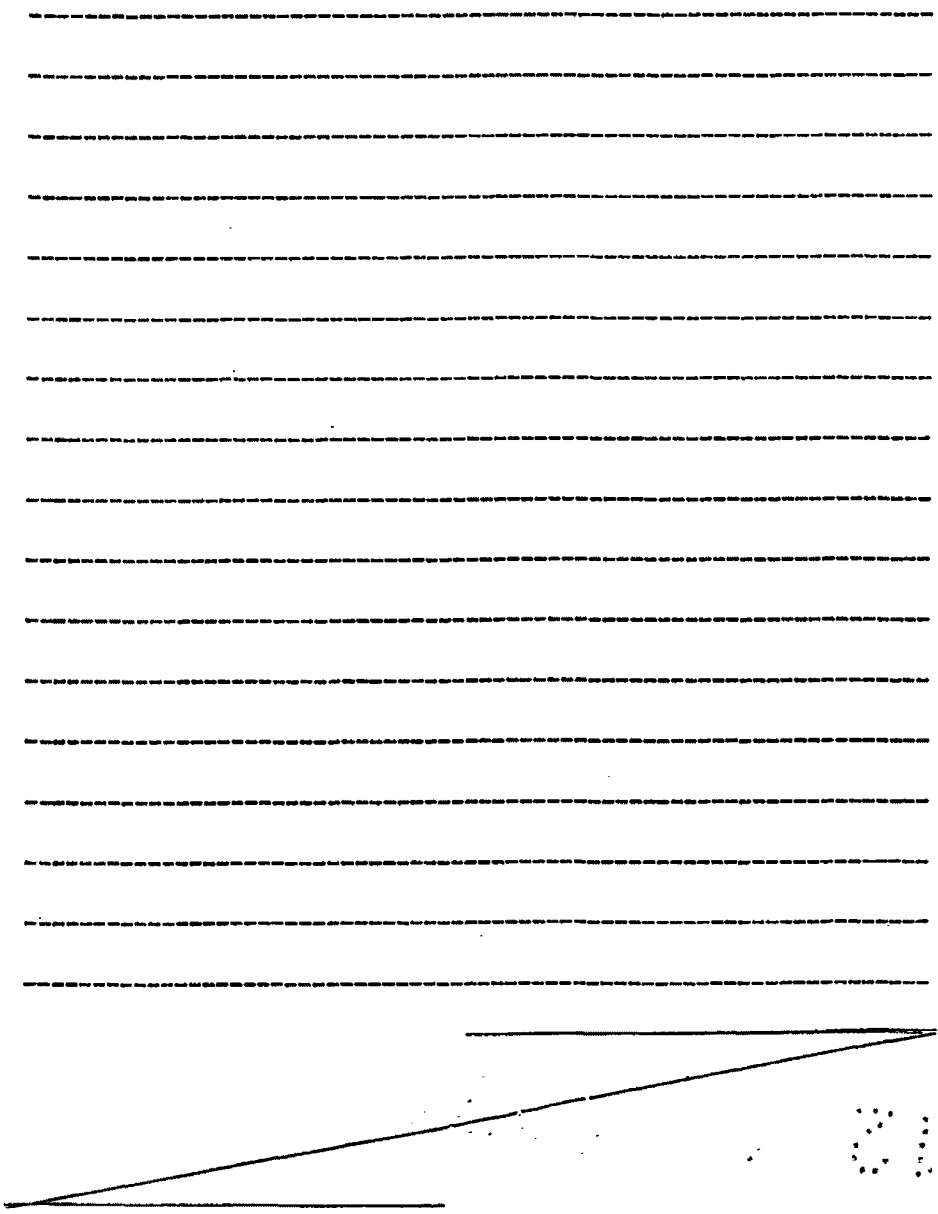


o el monocloruro de diamida del ácido fosfórico de fórmula

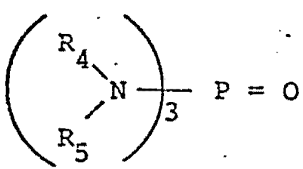
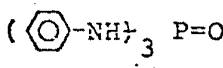
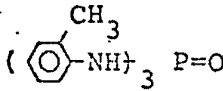
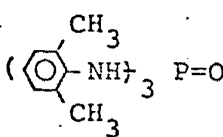
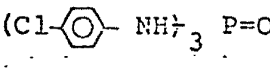
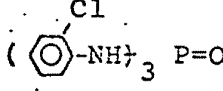
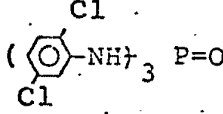
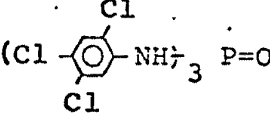
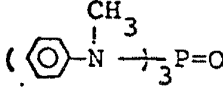


mediante reacción de una amina o de un clorhidrato de amina con oxidocloruro de fósforo. Seguidamente se hacen reaccionar con una segunda

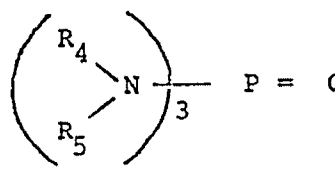
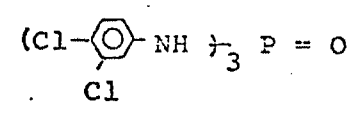
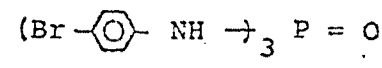
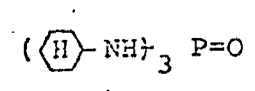
amino en presencia de un agente aceptor de ácidos para dar la tri-
amida asimétrica del ácido fosfórico. Ejemplos de dicho compuesto
figuran en Liebig's Annalen der Chemie, tomo 326, páginas 129-256
(1903), en Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 27, pági-
5 nas 2572-2579 (1894) y ibid. 28, páginas 613-620 (1895) y en Zh.
obshch. Khim., tomo 30, página 3584 (1960). De acuerdo con este pro-
cedimiento pueden producirse los compuestos No. 10 a 17 indicados
en las Tablas 2 y 3 más adelante.



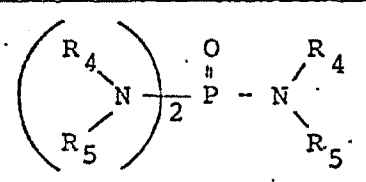
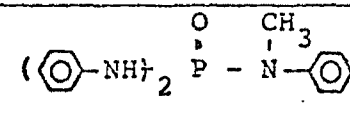
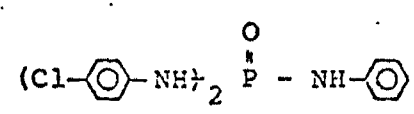
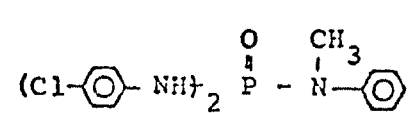
T A B L A 1

 <p>TRIAMIDAS SIMETRICAS</p>		
No.	COMPUESTO	P.F. °C
1		214-6
2		242-3
3		225-6
4		238-40
5		239-41
6		257-9
7		302-4
8		136-8

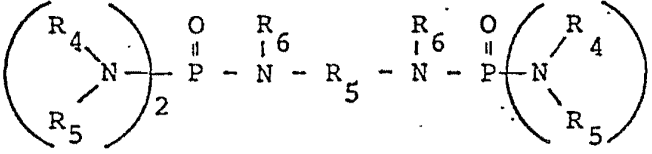
T A B L A 1 (continuación)

 <p>TRIAMIDAS SIMETRICAS</p>		
No.	COMPUESTO	P.F. °C
8a		205-6
8b		261-2
9		252-4

T A B L A 2

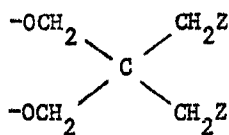
 <p>TRIAMIDAS ASIMETRICAS</p>		
No.	COMPUESTO	P.F. °C
10		191-2
11		212-3
12		219-20

T A B L A 3

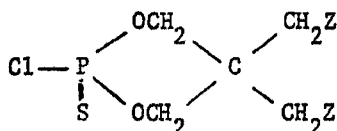
No.	COMPUESTO	P.F. °C
		
13	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right)_2 \text{P}(=\text{O})\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-P}(=\text{O})\left(\text{NH-C}_6\text{H}_4 \right)_2$	238-9
14	$\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right)_2 \text{P}(=\text{O})\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \text{-P}(=\text{O})\left(\text{NH-C}_6\text{H}_4 \right)_2$	294-5
15	$\left(\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right)_2 \text{P}(=\text{O})\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \text{-P}(=\text{O})\left(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \right)_2$	301-2
16	$\left(\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-NH} \right)_2 \text{P}(=\text{O})\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \text{-P}(=\text{O})\left(\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \right)_2$	294-6
17	$\left(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N} \right)_2 \text{P}(=\text{O})\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N} \text{-P}(=\text{O})\left(\text{N-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \right)_2$	175-6

Los compuestos de fórmula (I), en la que Y significa azufre, se producen de acuerdo con el procedimiento descrito, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4^a edición, tomo 12/II, páginas 759-769 y 785-791.

5 Así, por ejemplo, los compuestos, en los que R₁ y R₂ juntas significan



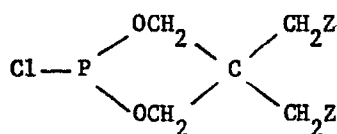
anteriormente, pueden producirse mediante reacción de una 2-cloro-2-tiono-5,5-dialquil-1,3,2-dioxafosforinona de fórmula



10 en presencia de un agente aceptor de ácidos y, en muchos casos, preferiblemente en presencia de un disolvente inerte, con una amina o diamina primaria o secundaria. Como agente aceptor de ácidos puede utilizarse la amina a reaccionar en un exceso correspondiente o bien una amina terciaria, tal como piridina o trietilamina. Los disolventes inertes apropiados son: benceno, tolueno, tetrahidrofurano o

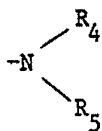
15 éter dietílico. Ejemplos de tales procedimientos han sido descritos en la literatura, por ejemplo en Tetrahedron, tomo 20, páginas 2781-2795 (1964). De acuerdo con este esquema, pueden producirse, por ejemplo, los compuestos 18, 19, 20, 25, 26, 27, 28, 29 y 30 que figuran en la Tabla 4 más adelante.

En algunos casos, conviene hacer reaccionar primeramente la 2-cloro-5,5-dialquil-1,3,2-dioxafosforimona,



5 en presencia de un agente aceptor de ácidos, y en muchos casos preferiblemente en presencia de un disolvente inerte, con una amina primaria o secundaria, y añadir luego azufre a la fase intermedia resultante. Un ejemplo para este procedimiento de producción se describe en Tetrahedron, tomo 23, página 1703 (1967). De acuerdo con este esquema, pueden producirse, por ejemplo, los compuestos 22, 23, 24, 26 y 43 que figuran en la Tabla 4 más adelante.

10 Los compuestos, en los que R_1 y R_2 significan

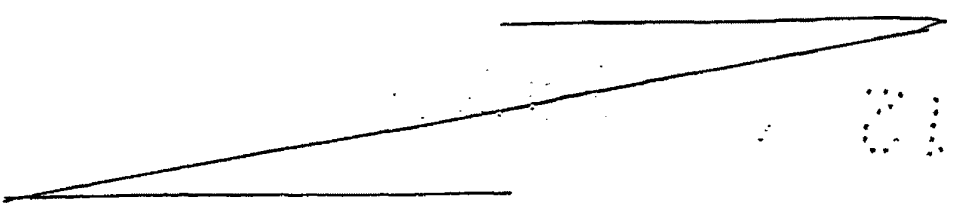


15 e Y significa azufre, pueden producirse, por ejemplo, mediante reacción de cloruro de tiofosforilo (PSCl_3) en presencia de un agente aceptor de ácidos y, en muchos casos, preferentemente en presencia de un disolvente inerte, con una amina primaria o secundaria. Ejemplos de este procedimiento de producción figuran en la literatura, por ejemplo en el Journal of Organic Chemistry, tomo 24, página 1420 (1959) o en Liebig's Annalen der Chemie, tomo 326, páginas 201-219 (1903). De acuerdo con este esquema pueden producirse, por

ejemplo, los compuestos 31, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 41 y 44 que figuran en la Tabla 4 más adelante.

5 En algunos casos, sin embargo, puede ser conveniente hacer reaccionar primeramente el cloruro de fósforo en presencia de un agente
aceptor de ácidos y en un disolvente inerte, preferiblemente con una amina secundaria, y a continuación añadir azufre a la fase intermedia resultante. Como agente aceptor de ácidos se utiliza preferiblemente la amina a reaccionar en un exceso correspondiente. Ejemplos de este procedimiento figuran, por ejemplo, en Chemical Reports,
10 tomo 28, páginas 2205-2211 (1895) o en el Journal of the American Chemical Society, tomo 78, páginas 976-977 (1956). De acuerdo con este esquema pueden producirse, por ejemplo, los compuestos 39 y 40. En otros casos, sin embargo, es ventajoso hacer reaccionar cantidades correspondientes de pentasulfuro de fósforo, P_2S_5 , con amina.
15 De acuerdo con este procedimiento descrito en el Journal of the American Chemical Society, tomo 70, páginas 744-746 (1948), puede producirse, por ejemplo, el compuesto No. 33 que figura en la Tabla 4 más adelante.

20 En el caso de las triamidas mixtas del ácido tiofosfórico, se produce el dicloruro de monoamida del ácido tiofosfórico o el cloruro de diamida del ácido tiofosfórico haciendo reaccionar primeramente una amina o un clorhidrato de una amina con cloruro de tiofosforilo y haciéndolas reaccionar a continuación con una segunda amina en presencia de un agente aceptor de ácidos para obtener la
25 triamida mixta del ácido tiofosfórico. Ejemplos para este procedi-



T A B L A 4

Compuesto	Estructura	Punto de fusión (P.F.) ° Punto de ebullición (P.E.)
18	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{ - NH - } \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	P.F. 163-166°
19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{ - NH - } \langle \text{C}_6\text{H}_4 \text{ - Cl} \rangle$	P.F. 185-188°
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{ - NH - } \langle \text{C}_6\text{H}_4 \text{ - CH}_3 \rangle$	P.F. 156-159°
21	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{ - NH - } \langle \text{C}_6\text{H}_3 \text{ - Cl}_2 \rangle$	P.F. 134-138°
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{ - NH - } \langle \text{C}_6\text{H}_4 \text{ - Cl} \rangle$	P.F. 94-96°
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{ - N } \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{ - CH}_3$	P.F. 85-88°
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{ - N } \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	P.F. 57-60°

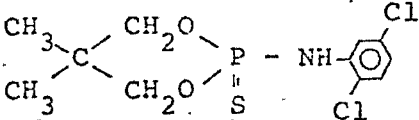
T A B L A 4 (continuación)

Compuesto No.	Estructura	Punto de fusión o Punto de ebullición
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	P.F. 69-70°
26	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{n} \text{---} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	P.E. 121-123°/ 0,08 mm Hg
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{n} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	P.E. 125-126°/ 0,05 mm Hg
28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	P.E. 193-195°/ 0,19 mm Hg
29	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{n} \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	P.F. 110-112°/ 0,05 mm Hg
30	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \text{N} \text{---} \text{P} \begin{array}{c} \text{---} \text{OCH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{OCH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	P.F. 303-305°
31	$\text{S} = \text{P} (\text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5)_3$	P.F. 152-154°

T A B L A 4 (continuación)

Compuesto No.	Estructura	Punto de fusión o Punto de ebullición
32	$S = P (NH - \text{H})_3$	P.F. 140-143°
33	$S = P (NH - \text{C}_6\text{H}_4\text{-Cl})_3$	P.F. 225-226°
34	$S = P (NH - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}))_3$	P.F. 128-130°
35	$S = P (NH - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2)_3$	P.F. 171-174°
36	$S = P (NH - \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3$	P.F. 185-187°
37	$S = P (NH - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3))_3$	P.F. 131-133°
38	$S = P (NH - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}))_3$	P.F. 216-217°
39	$S = P [N (C_2H_5)_2]_3$	P.E. 104°/0,04 mm Hg
40	$S = P [N (C_3H_7)_2]_3$	P.E. 138-140°/ 0,15 mm Hg

T A B L A 4 (continuación)

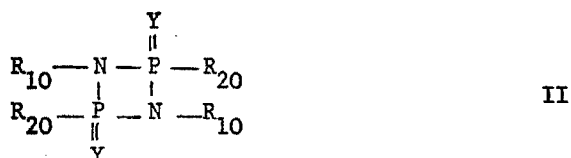
Compuesto No.	Estructura	Punto de fusión o Punto de ebullición
41	$S = P (NH - n - C_6H_{13})_3$	P.F. 51-51,5°
42	$(CH_3)_2N - P(=S)(NH-C_6H_5)_2$	P.F. 211-212°
43		P.F. 170-172°
44	$S = P (NH-C_6H_3Cl_2)_3$	P.F. 142-144°

De acuerdo con un ulterior aspecto de la presente invención, se proporciona asimismo un procedimiento para la ignifugación de celulosa regenerada, caracterizado porque se regenera la celulosa desde un medio "celulósico", por ejemplo viscosa, que contiene un compuesto de fórmula I. Tanto el término "celulosa regenerada", como la manera de su producción son perfectamente entendidos en el arte. Los procedimientos habituales para la regeneración de la celulosa comprenden la regeneración de la celulosa desde una solución de xantogenato de celulosa o desde una solución celulósica de un complejo de hidróxido de cobre-tetramina. Si se adoptan tales procedimientos, en particular el procedimiento xantato, se puede añadir, de acuerdo con el procedimiento de la invención, un compuesto de fórmula I al medio "celulósico". El compuesto de fórmula I puede añadirse como tal, disuelto en un disolvente apropiado, o bien en forma de una fina dispersión acuosa, preferiblemente ésto último. Si se le añade como tal, el compuesto puede introducirse en el medio "celulósico" en forma continua o discontinua, es decir en la masa, después de lo cual se agita a fondo el medio "celulósico" para asegurar una perfecta distribución del compuesto de fórmula I. Si se añade el compuesto en forma de solución o de dispersión acuosa, se puede adoptar la misma técnica. La solución o dispersión acuosa se aplica preferiblemente en una concentración de un 15% a un 30%, de preferencia de un 20% a un 25% del compuesto. En todos los casos puede ser ventajoso añadir al medio "celulósico" estabilizadores de la dispersión convencionales y/o agentes de dispersión, por ejemplo

20

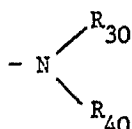
naftaleno - sulfonato sódico para conseguir una distribución uniforme del compuesto en el medio "celulósico". El medio "celulósico" a partir del cual se ha de regenerar la celulosa, contiene el compuesto de fórmula I en una cantidad de un 5% a un 35%, de preferencia entre un 12% y un 25% calculado sobre el peso de la celulosa inicial, por ejemplo la α -celulosa.

A la solución celulósica pueden añadirse, además del compuesto de fórmula I, también otros compuestos ignífugos, por ejemplo productos obtenidos por reacción de un cloruro de fósforo-nitrilo con glicoles o ciclodifosfazonas o tionociclodifosfazonas. Entre tales compuestos ignífugos apropiados se incluyen los productos obtenidos por reacción de un cloruro de fósforo-nitrilo y de un neopentil-glicol u otros glicoles, según se describe en la patente alemana No. 2.316.959, así como los compuestos que corresponden a la fórmula II,



en la que las dos Y significan oxígeno o azufre,
las dos R_{10} significan ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre 1 a 3 átomos de cloro, 1 átomo de bromo en la posición para, uno a tres radicales alquilo $\text{C}_1 - \text{C}_4$ y uno a tres radi-

cales alcoxi C₁-C₄, siendo el total de átomos de carbono contenidos en los radicales alquilo y/o alcoxi 4 como máximo, y, si Y significa azufre, las R₁₀ también pueden ser metilo, y las dos R₂₀ significan un radical de fórmula



en donde R₃₀ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, y R₄₀ significa alquilo C₁-C₁₂, ciclohexilo, fenilo sin sustituir o fenilo sustituido por un máximo de tres sustituyentes que se seleccionan entre 1 a 3 átomos de cloro, 1 átomo de bromo en la posición para, uno a tres radicales alquilo C₁-C₄ y uno a tres radicales alcoxi C₁-C₄, siendo el total de átomos de carbono contenidos en los radicales alquilo y/o alcoxi 4 como máximo,

o R₃₀ y R₄₀, junto con el átomo de nitrógeno al que están ligadas y eventualmente con un ulterior heteroátomo,



5

forman un anillo heterocíclico saturado de 5 o 6 miembros, con el requisito de que si simultáneamente Y es oxígeno, R₃₀ es hidrógeno y R₁₀ es fenilo sin sustituir o sustituido, la R₄₀ sea únicamente fenilo sin sustituir o fenilo sustituido, según se describe en la patente suiza No. 15814/73.

10

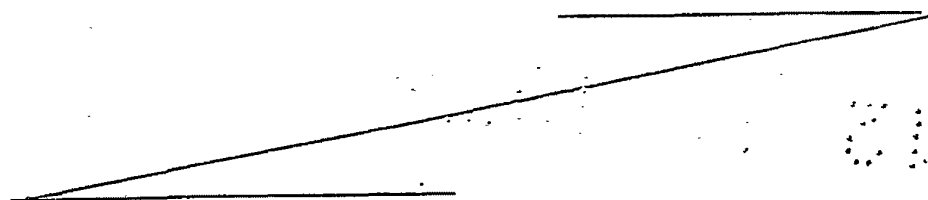
Si se utilizan agentes ignífugos adicionales, la cantidad de éstos puede alcanzar hasta un 90% en peso calculado sobre el peso total del agente ignífugo presente, preferiblemente entre un 10% y un 70% y, en especial entre un 15% y un 60%.

15

La celulosa regenerada puede transformarse en filamentos o láminas de manera habitual, por ejemplo mediante extrusión. Aparte de la resistencia a la llama, la celulosa regenerada tratada mediante el procedimiento de la invención posee sus propiedades normales, técnicamente importantes, que no son afectadas significativamente por la presencia del agente ignífugo.

20

Los siguientes Ejemplos ilustran la presente invención. En dichos Ejemplos, las partes y los porcentajes se entienden en peso y las temperaturas se dan en grados centígrados.



Producción de celulosa regenerada de reducida inflamabilidad

E J E M P L O 1

Siempre enfriando con hielo, se moltura finamente durante 4 horas a 1.500 revoluciones por minuto, una mezcla que consta de 5 15 partes del compuesto No. 5, de 3,75 partes de un agente de dispersión a base de naftaleno-sulfonato de sodio y de 56,25 partes de agua en presencia de 75 partes de bolas de cuarcita. Después de separar las bolas de cuarcita por filtración, se obtienen 67 partes de una dispersión que contiene un 20% de la sustancia activa.

10 A 200 partes de una solución de celulosa bajo forma de xantogenato y que contiene 18 partes de α -celulosa, se añaden, agitando, 18 partes de la dispersión acuosa preparada según arriba descrito. Esta solución celulósica se añade, pasándola por un filtro, a un baño de cuagulación que contiene, por litro, 125 g de ácido 15 sulfúrico, 240 g de sulfato de sodio anhidro y 12 g de sulfato de cinc anhidro. Después de aclarar suficientemente las fibras así obtenidas, se procede a la fabricación de géneros de punto. Una muestra de dichos géneros de punto se ensaya con respecto a su grado de ignifugación mediante el ensayo "Limiting Oxygen Test" (Fenimore and 20 Martín, Modern Plastics, noviembre de 1966), determinando el contenido en oxígeno de una mezcla gaseosa de oxígeno y de azufre, en la que la muestra encendida cesa de quemar.

Procediendo de la manera análoga, se puede preparar una 25 celulosa regenerada que contiene, como agente ignífugo, uno de los compuestos Nos. 1, 2, 4, 6, 7, 8, 8a, 8b, 9, 14 o 16 que figuran en

las Tablas de 1 a 3, o bien una mezcla de dichos compuestos.

E J E M P L O 2

Se procede como descrito en el Ejemplo 1 utilizando, como agente ignífugo, uno de los compuestos Nos. 18, 19, 20, 21, 22, 30, 5 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 42, 43 o 44 que figuran en la Tabla 4.

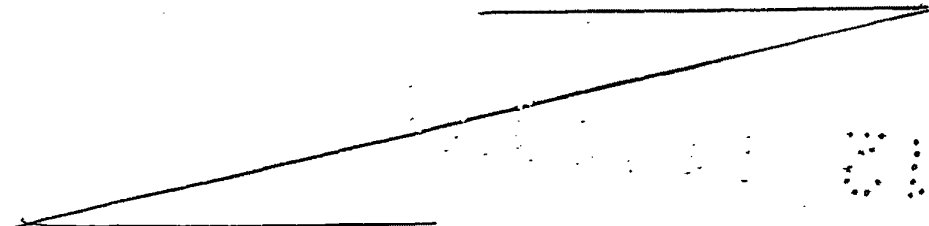
E J E M P L O 3

En 200 partes de una solución de celulosa bajo forma de xantogenato que contiene 18 partes de α -celulosa, se introduce, agitando, 3,6 partes del agente ignífugo No. 39. A partir de esta mezcla se fabrican géneros de punto, procediendo de manera análoga a 10 la descrita en el Ejemplo 1.

Procediendo de manera análoga, se puede preparar celulosa regenerada que contiene, como agente ignífugo, uno de los compuestos Nos. 26, 27, 28, 29 o 40 que figuran en la Tabla 4.

E J E M P L O 4

15 En 200 partes de una solución celulósica bajo la forma de xantogenato que contiene 18 partes de α -celulosa, se introducen, agitando, 7,2 partes de una solución al 50% del agente ignífugo No. 24 que figura en la Tabla 4 en tricloroetileno. Con la mezcla así obtenida, se fabrican géneros de punto procediendo de la manera análoga 20 a la descrita en el Ejemplo 1.



Procediendo de manera análoga y utilizando, como agente ignífugo, una solución al 40% - 50% de uno de los compuestos Nos. 23, 25 o 41 indicados en la Tabla 4 en dicloroetano, se puede preparar una celulosa regenerada con buena resistencia a la combustión.

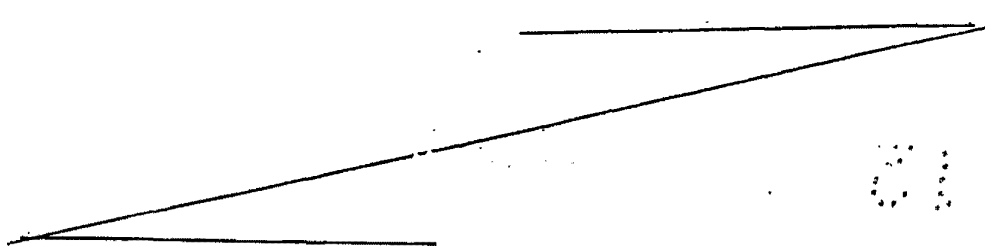
5 E J E M P L O 5

A 200 partes de una solución celulósica bajo la forma de xantogenato que contiene 18 partes de α -celulosa se incorporan sucesivamente 9 partes de una dispersión acuosa al 20% que contiene, como agente ignífugo, el compuesto No. 5 que figura en la Tabla 1 y 5,1 partes de una dispersión acuosa al 35% del producto de reacción de cloruro de fósforo-nitrilo oligómero con 2,2-dimetil-1,3-propanodiol. Para preparar la dispersión del producto de reacción de cloruros de fosfonitrilo oligómero con 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, se procede de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo según descrito en el Ejemplo 4 de la patente alemana No. 2.316.959.

La regeneración de la celulosa que contiene el agente de ignifugación No. 5 se efectúa tal como descrito en el Ejemplo 1; el grado de ignifugación se determina asimismo según descrito en el Ejemplo 1.

20 E J E M P L O 6

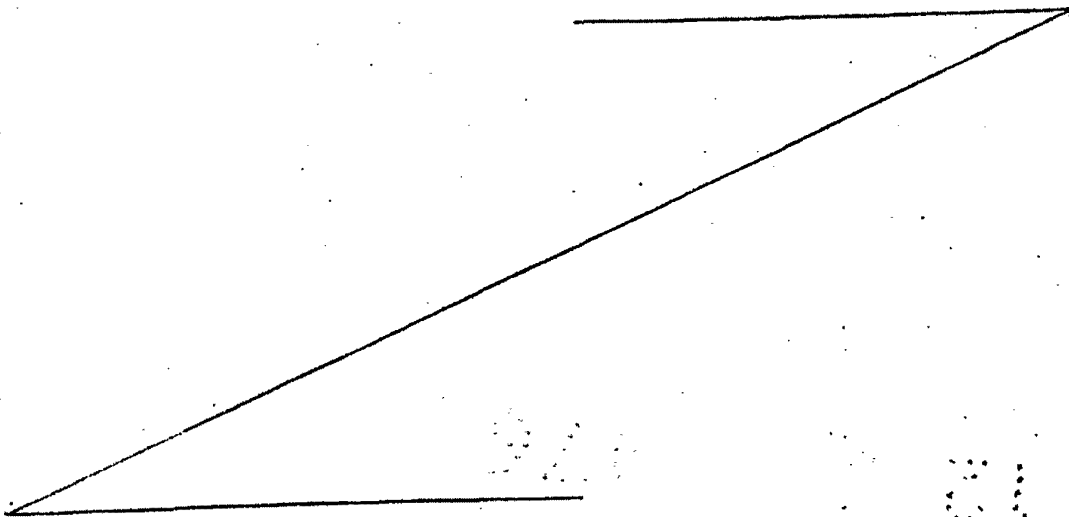
A 200 partes de una solución celulósica bajo forma de xantogenato que contiene 18 partes de α -celulosa, se incorporan sus-

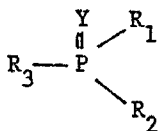


N O T A .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza
del invento, así como la manera de realizarlo en la
práctica, debe hacerse constar que las disposiciones
anteriormente indicadas, son susceptibles de modifi-
caciones de detalle en cuanto no alteren su princi-
pio fundamental; también se hace constar, que el
invento corresponde a solicitudes de patentes, pre-
sentadas en Suiza, bajo los números 2220/74, de
10 fecha de 18 de febrero de 1.974 y, 8458/74, de fecha
de 20 de junio de 1.974, acogiéndose por lo tanto a
los beneficios que conceden los Convenios Internacio-
nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
del referido invento y por lo que se solicita Paten-
te de Invención por 20 años en España, sobre:
15 PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CELULOSA REGENE-
RADA DE BAJA INFLAMABILIDAD; caracterizándose por
lo siguiente:

20 1.ª.- Procedimiento para la producción
de celulosa regenerada de baja inflamabilidad, ca-
racterizado porque se regenera la celulosa desde
un medio "celulósico" que contiene un compuesto de
fórmula I,

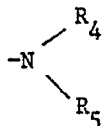




I

en la que Y significa oxígeno o azufre,

o bien R_1 y R_2 significan, cada una independientemente,



en donde o bien R_4 significa hidrógeno o alquilo

($\text{C}_1 - \text{C}_4$), y

5

R_5 significa alquilo ($\text{C}_1 - \text{C}_{12}$), ciclo-

hexilo, bencilo, fenilo o fenilo

sustituído por uno a tres

sustituyentes que se seleccionan

entre 1 átomo de bromo, 1 a 3 áto-

10

mos de cloro, uno a tres grupos

alquilo ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) y/o uno a tres gru-

pos alcoxi ($\text{C}_1 - \text{C}_4$), teniendo dichos

sustituyentes un máximo de 4 átomos

de carbono en total,

15

o bien R_4 junto con R_5 y con el átomo de

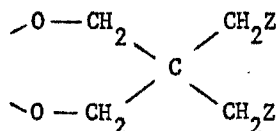
nitrógeno al que están ligadas, for-

man un heterociclo saturado de 5 o

6 miembros que contiene 1 o 2 hetero-

átomos,

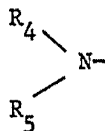
o bien R_1 y R_2 , juntas, forman un grupo



en donde cada Z, independientemente la una de la otra, significa hidrógeno o alquilo (C_1-C_3),

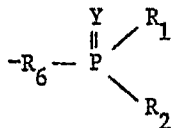
5

y R_3 significa un grupo



en donde R_4 y R_5 son tales como definidas más arriba,

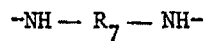
o un grupo



10

en donde R_1 , R_2 e Y son tales como definidas más arriba,

y R_6 significa o bien un grupo



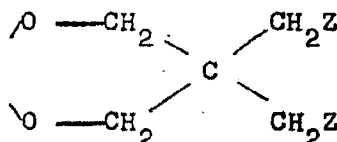
en donde R_7 significa alquileno (C_2-C_{10}) o fenileno,

o bien un grupo



con el requisito de que

a) si R₁ y R₂ juntas forman el grupo



la Y signifique azufre,

5

b) si cualquier R₄ significa alquilo (C₁-C₁₂), la Y signifique azufre, y

c) si cualquier R₄ significa alquilo (C₃ o C₄), la R₅ del mismo grupo amino signifique alquilo.

10

2ª.- Procedimiento para la producción de celulosa regenerada de baja inflamabilidad; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado.

15

Esta Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 NOV. 1976

SANDOZ A.G.

L. GOMEZ ACERO Y CA
S. de Estudios y Asesoría Farmacéutica