

438737

1er. CERTIFICADO DE ADICION

FMC No. 5539,-6.

3.ª COPIA

Memoria Descriptiva

sobre:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
Nº 422.739, PRESENTADA EL 29 DE ENERO DE 1974, POR: PROCEDI-
MIENTO PARA LA PRODUCCION DE FOSFAZENOS POLIMERICOS
CONDENSADOS.-

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

Int. Cl.:	C08G
-----------	------

5. Esta invención, que es una mejora de la solici-
tud de patente española 422.739, se relaciona con un proce-
dimiento para preparar fosfazenos poliméricos condensados
mediante el tratamiento de ésteres parciales de cloruros
fosfonitrilicos que contienen 1 a 15 % en peso de cloro,

BAD ORIGINAL

5. basado en el peso del éster parcial, con una base de amina terciaria, en donde se presenta la eliminación del subproducto de cloruro hidrocarbonado, a temperaturas de por lo menos 20°C; estos fosfazenos poliméricos son útiles para regenerar filamentos y artículos filamentosos de celulosa, que son hechos permanentemente ignífugos al distribuir en los mismos cantidades ignífugas de los fosfazenos poliméricos, líquidos, sustancialmente insolubles en agua, producidos por el procedimiento de la invención.

10. Es conveniente, para la mayor parte de las finalidades textiles, proporcionar fibras e hilos de celulosa que posean una inflamabilidad grandemente reducida. En la fabricación de rayón por el método viscosa, la adición de varios productos químicos ignífugos a la viscosa antes

15. de la hilatura, presenta ciertos números de problemas debido a la química particular del proceso viscosa. El ignífugo deberá ser estable e inerte con respecto a la viscosa altamente alcalina así como con respecto al baño de regeneración ácido en el cual se extruye la viscosa. Dicho ignífugo no deberá ser extractado durante la hilatura y procesado. Además, el material añadido no deberá interferir con el proceso de hilatura, por ejemplo, causando el taponamiento de las hileras.

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

30.

Según la presente invención, se proporciona un nuevo procedimiento para la producción de nuevos fosfazenos poliméricos condensados que, cuando se dispersan en celulosa regenerada, hacen a esta última altamente ignífuga, y que exhiben características mejoradas de retención en la fibra durante la hilatura de fibras a partir de la celulosa regenerada y en el ulterior lavado de los géneros fabricados a partir de dichas fibras.

5.

10.

15.

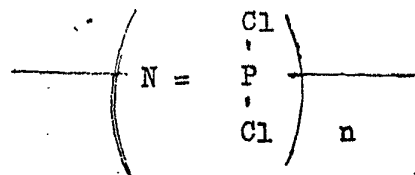
20.

25.

El proceso de esta invención comprende tratar un éster parcial de cloruro fosfonitrílico con una base de amina terciaria, tal como piridina, a una temperatura de por lo menos 20°C, con lo cual se elimina el subproducto de cloruro hidrocarbonado y se produce un éster de fosfazeno polimérico condensado de peso molecular y viscosidad incrementadas. El éster parcial de cloruro fosfonitrílico se prepara a partir de un alcóxido metálico o alcohol adecuados, teniendo cada uno de éstos de 1 a 12 átomos de carbono. Metales adecuados incluyen, entre otros, sodio y potasio. El cloruro fosfonitrílico parcialmente esterificado puede estar compuesto de 100 % de polímeros lineales ó 100 % de polímeros cíclicos, o cualquier mezcla de polímeros lineales y cíclicos. En términos generales, el éster parcial contiene de 1 a 15 % en peso aproximadamente, es decir de 1 a 15 partes en peso de cloro, basado en 100 partes en peso de éster parcial, y con preferencia de 3 a 10 %, de cloro sin reaccionar basado en el peso del éster parcial.

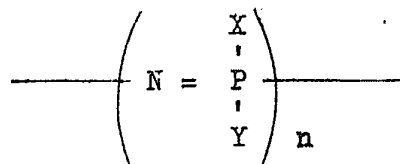
Los polímeros de cloruro fosfonitrílico pueden representarse por la fórmula general:

30.



5. en la que n es por lo menos 3 y puede ser un entero de hasta aproximadamente 9 para los polímeros cíclicos y hasta 15 - 20 o más, aproximadamente, para los polímeros lineales, teniendo un peso molecular promedio en número de 1.100 a 1.500 aproximadamente. Los ésteres parcialmente clorados pueden prepararse por reacción de éstos polímeros fosfonitrílicos con un alcohol o alcóxido metálico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, para producir un éster parcialmente clorado, tanto cíclico como lineal, que puede ser representado por la fórmula general:

10.



15. en la que n se define como anteriormente y X e Y representan sustituyentes iguales o diferentes incluyendo cloro y grupos -OR en donde R representa un grupo hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, siendo el radical alifático de cadena recta o ramificada y con 1 a 12 átomos de carbono. Preferiblemente, R es un grupo alquilo o alquenilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, prefiriéndose en particular el radical n-propilo. Los radicales cicloalifáticos tienen de 4 a 6 átomos de carbono y los radicales aromáticos tienen de 6 a 10 átomos de carbono; R puede tener también grupos sustituyentes, incluyendo halógenos, grupos éter o grupos amino.

20.

25.

Existen dos técnicas básicas para llevar a cabo el proceso de la presente invención. En el primer método, el éster parcial de cloruro fosfonitrílico se trata con una amina terciaria a una temperatura de 50 a 220°C aproximadamente, con preferencia de 50 a 150°C aproximadamente,

30.

- para producir los nuevos polímeros de fosfazeno condensados de peso molecular y viscosidad incrementados. El tiempo durante el cual se lleva a cabo el tratamiento es, naturalmente, una función de la temperatura, y varía desde unos cuantos minutos hasta 30 horas o más. La amina terciaria y el subproducto de cloruro hidrocarbonado son separados para dejar al polímero de fosfazeno viscoso, generalmente de una viscosidad bombeable. Alternativamente, en el segundo método básico, el éster parcial puede prepararse in situ, por reacción de un cloruro fosfonitrílico con un alcohol adecuado de 1 a 12 átomos de carbono, en presencia de la amina terciaria, y a una temperatura de 20 a 150°C aproximadamente; la reacción se desarrolla para producir los nuevos productos de fosfazeno condensados de esta invención. Los fosfazenos condensados de esta invención son generalmente líquidos bombeables de una viscosidad relativamente elevada. Los materiales de viscosidad muy elevada o semisólidos pueden ser diluidos con disolventes o fosfazenos de peso molecular inferior, para facilitar su incorporación al rayón.
5. La formación del éster parcial puede efectuarse haciendo reaccionar el cloruro fosfonitrílico con un alcóxido, o un alcohol, en presencia de un aceptor de ácido, tal como una amina terciaria o un carbonato tal como carbonato sódico o potásico. Cuando la esterificación se efectúa añadiendo el cloruro fosfonitrílico a una solución o lechada agitada del alcóxido, se emplea un defecto estequiométrico del alcóxido para preparar un éster parcial que contiene de 1 a 15 % aproximadamente de cloro residual sin reaccionar. Alternativamente, y con preferencia, puede emplearse un proceso de adición inversa en el cual el alcóxido se añade al cloruro
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

fosfonitrílico y, en esta última técnica, el cloro residual sin reaccionar se distribuye más uniformemente entre las moléculas del éster parcial. Esto es debido a la reactividad que progresivamente aumenta de los átomos de cloro, a medida que son sustituidos en el cloruro fosfonitrílico.

5. La esterificación se efectúa convenientemente en un disolvente o diluyente inerte y en general la reacción de esterificación se realiza a la temperatura de reflujo del disolvente y/o diluyente como medio de reacción. Desde luego, el proceso para preparar el éster parcial puede también realizarse

10. continuamente, tal como por alimentación continua de cantidades adecuadas de cloruro fosfonitrílico y alcóxido a un reactor.

Para producir el producto de esta invención, no se requiere ninguna instalación especial. Puede aplicarse un reactor normal con los dispositivos de dosificación, agitación, calentamiento, refrigeración, reflujo y destilación. Después de la eliminación del cloro ligado residual, en el nivel deseado, la amina terciaria, cloruros hidrocarbonados subproductos y cualquier disolvente o diluyente, se eliminan por medios adecuados, tales como por destilación en vacío o por concentración en un evaporador rotativo.

15. Durante la reacción, parte del cloruro hidrocarbonado desprendido puede reaccionar con la amina terciaria para formar compuestos cuaternarios. Estos compuestos pueden permanecer en el producto sin que lo afecten de modo adverso.

20. Opcionalmente, pueden eliminarse por lavado con agua.

Las aminas terciarias adecuadas para emplearse en el proceso de esta invención, incluyen las aminas aromáticas heterocíclicas, mononucleares y polinucleares, las

25.

30.

- aminas alifáticas de fórmula $R_1R_2R_3N$ en donde R_1 , R_2 y R_3 representan grupos alquilo y alqueno iguales o diferentes, con 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente, y aminas aromáticas y aralquilaminas de fórmula $R_4R_5R_6N$, en donde R_6 representa arilo y R_4 y R_5 representan grupos alquilo y alqueno de 1 a 10 átomos de carbono. Dichas aminas terciarias deberán estar libres de átomos de hidrógeno activo, es decir, no deberán contener grupos amino primario o secundarios, pero pueden contener más de un nitrógeno terciario. Dichas aminas deberán estar libres de sustituyentes hidroxil.

- Ejemplos de aminas terciarias incluyen: piridina, α -, β - y ω -picolina, 5-etil-2-picolina, trimetilpiridina, vinilpiridina; compuestos heterocíclicos puenteados tales como quinuclidina; quinolina, isoquinolina, metilquinolina y similares. También son adecuados los compuestos tales como, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, trioctilamina, N-metil-N-etilpropilamina, N,N-dietilpropilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina, dietil-o-toluidina, trietilendiamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilbutilamina, 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano, N,N-dimetilciclohexilamina y aminas terciarias similares. En particular, son adecuadas y preferidas para utilizarse en el proceso de esta invención, trimetilamina, piridina y las piridinas sustituidas una, dos o tres veces con grupos alquilo inferior, teniendo dicho grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

- La cantidad de amina terciaria que se utiliza en el proceso de la invención, es muy variable. En términos generales, deberá emplearse como mínimo 1 % en peso, basado en el peso del éster parcial, es decir, una parte en peso de amina por cada 100 partes en peso de éster. No existe lí-

5. mite superior con respecto a la cantidad de amina terciaria que ha de ser empleada, ya que se ha encontrado que un gran exceso no afecta de modo adverso a la reacción. La cantidad exacta de amina terciaria usada variará en función de la amina particular usada, ya que se ha encontrado que las distintas aminas poseen diferentes y grados de actividad. Cuando se emplea piridina, se ha encontrado que deberá emplearse por lo menos 25 % en peso, con preferencia de 50 a 75 % en peso, basado en el peso del éster parcial.

10. La trimetilamina ha resultado ser particularmente adecuada ya que cantidades relativamente bajas son eficaces en la producción del fosfazeno condensado, utilizándose con preferencia en cantidades de 1 a 10 %; más preferiblemente de 4 a 8 % en peso, basado en el peso del éster parcial.

15. En relación con el uso de trimetilamina, se obtienen productos particularmente eficaces cuando el éster parcial a tratar según la presente invención, tiene un contenido en cloro sin reaccionar de 4 a 8 % en peso aproximadamente y, después del tratamiento, se reduce el contenido en cloro a una gama de 0,5 a 5 % aproximadamente.

20. El tratamiento con trimetilamina puede efectuarse tanto como un método discontinuo como continuo. En general, se emplea un disolvente hidrocarbonado inerte, con preferencia un disolvente hidrocarbonado aromático o aromático halogenado, tal como xileno, tolueno clorobenceno o diclorobenceno y, según el método discontinuo, una solución del éster parcial en el disolvente, a una concentración de 20 a 90 % en peso aproximadamente, con preferencia de 25 a 40 % aproximadamente para un proceso continuo, y aproximadamente 70 a 90 % para un proceso discontinuo, se carga en un reci-

30.

5. piente de reacción adecuado y se mantiene a temperatura ambiente al mismo tiempo que se dosifica a la solución la cantidad deseada de trimetilamina gaseosa. El proceso es suavemente exotérmico y la temperatura sube generalmente a 40-65°C aproximadamente a medida que se añade la trimetilamina. Una vez añadida esta última, la mezcla se calienta a 70-150°C aproximadamente, con preferencia 90-115°C, durante 1 a 10 horas aproximadamente. Tiene lugar algo de reflujo, en función del disolvente particular empleado.
10. Alternativamente, se puede usar un tratamiento continuo del éster parcial con trimetilamina, en el cual una solución del éster parcial, en un disolvente adecuado, se introduce continuamente en un recipiente agitado, mantenido a 70-150°C aproximadamente, con preferencia 90-115°C, introduciéndose continuamente trimetilamina en la solución agitada y retirándose continuamente el fosfazeno polimérico condensado, viscoso, obtenido como producto.
15. La cantidad de ignífugo de esta invención, dispersado en la celulosa regenerada (rayón), depende de la provisión de un equilibrio adecuado entre la ignifugacidad y las propiedades de la fibra. Las cantidades útiles pueden oscilar entre 10 y 40 %, con preferencia entre 15 y 25 % en peso, basado en el peso de celulosa del filamento.
20. Los compuestos ignífugos de esta invención son incorporados en los filamentos de celulosa regenerada, en cualquiera de los procesos conocidos para la preparación de dichos filamentos. A pesar de que se prefiere el proceso viscosa, los compuestos ignífugos pueden ser incorporados en soluciones celulósicas, hiladas a filamentos y regenerada la
25. celulosa. De este modo, pueden utilizarse el método de cupra-
- 30.

monio y el método de des-esterificación de ésteres de celulosa, para preparar filamentos de celulosa regenerada que poseen, incorporados en los mismos, dichos compuestos ignífugos.

5. En una versión preferida de esta invención, los citados fosfazenos poliméricos condensados se incorporan en una solución de viscosa y la viscosa se hila en forma de uno o más filamentos, en un medio coagulante y regenerante. Los filamentos formados se tratan a continuación empleando técnicas bien conocidas en el campo del rayón, para proporcionar filamentos continuos, fibras e hilos, así como fibras cortas. Estos pueden utilizarse para preparar cualquier artículo textil conocido en los cuales se desea la propiedad de ignífuguidad.

10. Los siguientes ejemplos, incluyendo la Tabla, ilustran adicionalmente la invención. Todas las proporciones indicadas en los ejemplos y memoria, son en peso, moles y moles-gramo, y la temperatura se expresa en grados centígrados, siempre y cuando no se indique lo contrario. Cuando los porcentajes se refieren a otro material, se quiere dar a entender las partes en peso por 100 partes en peso de dicho otro material.

EJEMPLO 1

15. A una mezcla de 334 g (14,5 moles) de sodio metálico en 5,2 litros de xileno, se añaden 1.205 ml (16,1 moles) de n-propanol, a 102 - 118°C, durante un periodo de 1 hora. La mezcla se agita a 110° durante media hora más, para completar la reacción. La mezcla se carga entonces en un reactor que contiene una solución al 30 % de cloruro fosfonitrílico cíclico al 91 % (928 g, 16 equivalentes) en clorobenceno.

20.
25.
30.

La carga se completa en 1 hora a temperaturas de hasta 130°. La mezcla de reacción se refluje durante 2 horas y media, en cuyo tiempo se destilan 2,4 litros de alcohol y disolventes, a temperaturas de hasta 138°. El reflujo se continúa a 134° durante 24 horas más. Después de lavar con agua y concentrar el producto, se obtienen 1.200 g de producto éster. El análisis se muestra a continuación como fluido (A).

5.

Una parte alicuota de 500 g de éster (A) se agita con 250 g de piridina reactiva, a 100°, durante 5 horas y media, bajo nitrógeno.

10.

La masa de reacción se concentra a 85°, 0,3 Torr. Se obtienen 450 g de producto, designado a continuación como fluido (B). Se disuelve una muestra de 60 g de fluido (B) en 100 ml de clorobenceno y se agita con 10 ml de bicarbonato sódico acuoso saturado. La separación de la solución clorobencénica seguido por el secado y concentración a 85°, 0,3 torr, proporciona un producto designado como fluido (C). A continuación se ilustra el análisis (el balance del análisis elemental es oxígeno y trazas de impurezas):

15.

20.

	<u>Fluido (A)</u>	<u>Fluido (B)</u>	<u>Fluido (C)</u>
C	40,39 %	40,87 %	40,25 %
H	8,02 %	7,66 %	7,80 %
N	9,03 %	9,71 %	9,64 %
P	19,63 %	20,06 %	21,02 %
Cl	4,29 %	1,29 %	0,50 %
Peso molecular	733	1162	1299
Índice de acidez	5,0	4,6	3,5
Índice de refracción a 24°	1,4642	1,4735	1,4705
Viscosidad (cs a 25°C)	125	5.000	5.000

25.

30.

EJEMPLO 2

5. A un reactor de 12 litros se añaden 1.160 g (20 .
equivalentes) de cloruro fosfonitrílico cíclico en clorobence-
no (solución al 30 %). A la solución, se añade piridina (3,2
litros, 46 moles) y se agita la solución. En un periodo de
4 horas y media, se efectúa la adición gota a gota de n-propa-
10. nol (2 litros, 26,7 moles). La temperatura de reacción se man-
tiene en 30 - 32°. La mezcla se agita a 30° durante 18 horas
y se filtra para separar la mayor parte del hidrocloruro de
piridina precipitado. El filtrado se lava con 1 litro de so-
lución acuosa de 150 gramos de NaHCO₃, 40 g de NaOH. Se añade
cloruro sódico a la mezcla de lavado para facilitar la sepa-
ración de las fases. La fase orgánica se seca con sulfato
sódico anhidro, se filtra y se concentra in vacuo (85°, 0,3
15. torr).

Se obtienen 1.170 g de producto fluido. El análisis
es el siguiente:

C	37,39 %	Índice de refracción a 25°	1,4730
H	6,92 %	Índice de acidez	10,9
20. N	9,57 %	Viscosidad (cs a 25°)	6400
P	20,99 %	Peso molecular	1110
Cl	1,99 %		

EJEMPLO 3

25. Muestras del producto preparado en el ejemplo 1,
y designado como fluido (B), fueron evaluadas con respecto
a su retención y efecto ingífugo, en rayón producido a par-
tir de una viscosa acuosa formadora de filamentos que com-
prendía 8,6 % en peso de celulosa, 6,2 % en peso de hidróxi-
do sódico y, basado en el peso de la celulosa, 33 % de disul-
furo de carbono, y teniendo una viscosidad en hilatura de
30.

6000 centipoises a 18°C. El compuesto ignífugo fosforado fué inyectado en la corriente de viscosa, en la proporción deseada con respecto al peso de la celulosa en la viscosa, y la mezcla de viscosa resultante se pasó a través de un mezclador de elevado esfuerzo cortante. Esto produjo una viscosa que tenía, dispersado en la misma, el ignífugo en forma de finas partículas líquidas de un tamaño de 1 a 10 micras.

5.

La viscosa fué hilada en un baño de hilatura ácido acuoso convencional, comprendiendo, 7,5 % en peso de ácido sulfúrico, 3,7 % en peso de sulfato de zinc y 11 % en peso de sulfato sódico, a una temperatura del baño de 35°C. Durante la hilatura, el haz fué estirado en húmedo a un 129 % aproximadamente de su longitud original. Se produjeron hilos que tenían un denier de 1,5 por filamento, cortándose el

10.

haz en longitudes cortas de 38,1 mm y procesándose mediante su paso a través de una serie de baños que incluían lavado con agua, desulfuración, blanqueo, blanqueo ácido, anticloro y acabado suavizante. Las longitudes cortas fueron convertidas en hilos hilados, que se secaron a continuación, transfirieron a envases y por último se tejieron por punto para formar géneros de punto circular con un peso aproximado de 155,75 - 186,90 g/m. Los hilos de celulosa regenerada, preparados de este modo, estaban constituidos de filamentos individuales que tenían partículas líquidas de ignífugo, finas, bloqueadas en la matriz de celulosa.

15.

20.

25.

Los materiales de rayón fueron tejidos a géneros que se ensayaron con respecto a su ignifugacidad y retención de los fosfagenos. Los datos de ignifugacidad y retención aparecen a continuación en la Tabla I, la cual incluye el análisis de la fibra después de la hilatura, y el análisis

30.

del género después de 50 lavados. Los valores de retención en porcentaje están basados en el peso de celulosa solamente, en todos los casos. Los valores de retención son computados analizando el porcentaje de fósforo presente en la fibra o género y calculando el porcentaje de ignífugo y el porcentaje de retención, con respecto al mismo, sobre la base de la cantidad de celulosa originalmente presente en la solución de viscosa.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

El ensayo de la tira vertical AATCC34-1960, con respecto a la inflamabilidad, se efectúa soportando una muestra de género de 7,62 x 25,4 cm en un bastidor en forma de U, que expone 5,08 x 25,4 cm de género. La muestra y el bastidor están soportados verticalmente en una cámara libre de corrientes de aire, apuntando hacia abajo el extremo abierto del bastidor de género. La ignición del género se efectúa con un quemador Tirrell a base de butano. Se alinea una llama de 38,1 mm de longitud a la base del género, de modo que 19 mm de la llama incida en el género. El tiempo de contacto de la llama es de 3 segundos. Se obtienen datos para mostrar la longitud de la parte chamuscada y el tiempo de producción de ascuas. Una longitud de chamuscado superior a 17,78 cm en el ensayo de 3 segundos, se considera un fallo. Todos los géneros del ensayo son secados en horno durante 3 horas a 105°C y enfriados en un desecador antes de su empleo.

Ejemplo Comparativo A

Con fines comparativos, los géneros descritos en el ejemplo 3, fueron tratados con el ignífugo descrito en el ejemplo de la Patente USA No. 3.445.713, que consistía en una mezcla líquida de polímeros di-n-propilfosfonitrílicos incluyendo aproximadamente 65 % de trímero, 5 % de tetrámero,

entre 15 y 20 % o más de polímeros cíclicos y menos de 5 % de polímeros lineales. En la siguiente Tabla I, se resumen también los datos del ensayo de la llama vertical y de retención.

5. Dichos datos demuestran claramente que los productos de esta invención exhiben una superior ignifugacidad para niveles de aditivo sustancialmente inferiores y, lo que es más importante, la ignifugacidad permanece activa después de 50 lavados, mientras que en el ejemplo comparativo, el ensayo de la llama vertical fracasa después de 50 lavados, incluso cuando en el género se han incorporado cantidades relativamente superiores de producto ignífugo.

10. Los productos del ejemplo 2 y el fluido (C) del ejemplo 1, exhiben también excelentes propiedades de retención e ignifugacidad, cuando se utilizan con celulosa regenerada.

15. EJEMPLO 4
Se agitan 100 partes en peso del éster parcial designado como fluido (A) del ejemplo 1, con 50 partes en peso de -picolina, a 100°, durante un periodo de 5 horas, obteniéndose un producto viscoso que tiene excelentes propiedades ignífugas.

20. EJEMPLO 5
Se repite el ejemplo 4, excepto que se utilizan 75 partes en peso de trietilendiamina, obteniéndose un producto que posee excelentes propiedades ignífugas.

25. EJEMPLO 6
Se repite de nuevo el ejemplo 4, excepto que se utilizan 60 partes en peso de quinolina, obteniéndose un producto con excelentes propiedades ignífugas.

EJEMPLO 7

Se prepara un éster parcial como en el ejemplo 1, conteniendo 4,26 % de cloro sin reaccionar. En un reactor agitado de 12 litros, se cargan 10 litros de una solución del éster parcial en un disolvente mezclado de xileno y o-diclorobenceno que tiene una concentración del 89% en peso. En el reactor, se introduce, en un periodo aproximado de 3 horas y media, aproximadamente un 7 % en peso de trimetilamina gaseosa, y la solución agitada se calienta entonces a 105°C en un periodo de 50 minutos y la temperatura se mantiene durante 4 horas más. La mezcla se concentra in vacuo a 1 torr en un evaporador rotativo calentado con un baño de aceite a 90°C. El análisis es el siguiente:

C	39,8%
H	7,97%
Cl	2,45%
N	9,64%
P	19,76%
Viscosidad	7200 (cs at 25°)
Peso molecular promedio	1316
Indice de acidez	7,7
Indice de refracción	1,4730 a 24°

La evaluación de este producto se indica en la tabla I.

EJEMPLO 8

En un reactor de 12 litros, se cargan 6 litros (6,6 kg) de un éster propílico de cloruro fosfonitrílico que contiene 4,79% de cloro, preparado como el fluido (A) del ejemplo 1. A la reacción se carga una solución de 280 gramos de trimetilamina en un litro de clorobenceno. La mez-

5. cia se calienta lentamente con agitación a 100°C y se mantiene a 110-111°C durante 10 horas y media. En este tiempo, se obtienen, como destilado, 136 gramos de cloruro de propilo. La masa de reacción se concentra in vacuo a 80°C, 0,1 torr. Se obtiene un producto que posee el siguiente análisis:

Indice de refracción	1,4720 a 26°C
Indice de acidez	3,02
Peso molecular	1325
10. Viscosidad	5000 cs at 25°C
C	40,14%
H	8,22%
P	20,82%
N	9,17%
15. Cl	1,39%

EJEMPLO 9

20. En un reactor de 12 litros, se cargan 6 litros (6,6 kg) de un éster de propilo de cloruro fosfonitrílico que contiene 3,94% de cloro, preparado como el fluido (B) del ejemplo 1. Al reactor se cargan 3 litros de piridina y la mezcla se calienta lentamente con agitación. Después de una hora, se alcanza una temperatura de 100°C y después de 20 minutos más comienza a destilar cloruro de propilo que se recoge. La mezcla de reacción se mantiene a 100°C du-
25. rante 4 horas y media más. Se recogen 132,8 gramos de cloruro de propilo como destilado. La mezcla de reacción se concentra in vacuo a 80°C, 0,1 torr, para separar más cloruro de propilo disuelto y piridina. Se obtiene un producto que tiene el siguiente análisis:

Indice de refracción	1,4730 a 24°C
Indice de acidez	3,1
Viscosidad	5.600 cs en 25°C
Peso molecular	1.253
C	40,66%
H	7,95%
F	19,71%
N	9,42%
Cl	2,11%

5.

10.



T A B L A I

Muestra de género No.	Ignífugo	% de ignífugo en viscosa (basado en celulosa)	Análisis de la fibra después de la hilatura		
			% de P en la fibra	% de ignífugo basado en celulosa	% de retención basado en celulosa
1	Ejemplo I fluido (B)	23,9 %	3,06	17,9	74,9
2	"	30,7 %	3,88	23,9	77,9
3	"	36,5 %	4,70	30,5	83,6
5	Ejemplo comparativo A	45,0 %	4,78	34,2	75,8
6	Ejemplo 7	26,4 %	3,74	23,2	87,5

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con el número Ser 481.160 de fecha 20 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 ler. Certificado de Adición por 10 años en España, sobre: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 422.739, PRESENTADA EL 29 de ENERO DE 1.974, POR: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FOSFAZENOS POLIMERICOS CONDENSADOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 422.739, presentada el 29 de Enero de 1974, por: Procedimiento para la producción de fosfazenos poliméricos condensados, en el cual se trata (a) un cloruro fosfonitrílico parcialmente esterificado con un alcóxido metálico o con un alcohol, teniendo dicho alcóxido o alcohol de 1 a 12 átomos de carbono, a una temperatura de por lo menos 20°C, con (b) una amina terciaria seleccionada del grupo consistente en aminas aromáticas heterocíclicas mononucleares y polinucleares, aminas alifáticas de fórmula $R_1R_2R_3N$ en donde R_1 , R_2 y R_3 representan grupos alquilo o alquenoilo, iguales o diferentes, con 1 a 10 átomos de carbono, aminas aromáticas y aralquilaminas de fórmula

$R_4R_5R_6N$ en donde R_6 es arilo y R_4 y R_5 representan grupos alquilo y alquenilo, iguales o diferentes, con 1 a 10 átomos de carbono, estando libre dicha amina terciaria de átomos de hidrógeno activos; caracterizadas porque la amina terciaria es trimetilamina.

5.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la trimetilamina se emplea en una cantidad de 1 a 10% en peso aproximadamente, con preferencia de 4 a 8% en peso aproximadamente.

10.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque se emplea monoclorobenceno o diclorobenceno como disolvente.

15.

4.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el éster parcial contiene de 4 a 8% en peso aproximadamente de cloro sin reaccionar.

20.

5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 422.739, presentada el 29 de enero de 1974, por: Procedimiento para la producción de fosfazenos poliméricos condensados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 OCT. 1975

FMC CORPORATION.

L. GOMEZ ACEBU Y MODET
p. p. Encargado L. García Fernández

