

439,056

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: FMC No. 5474/I.

Int. Cl.: 208G; D01F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FILAMENTOS DE CELULOSA
REGENERADA IGNIFUGOS.

=====

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

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para preparar fosfazenos poliméricos mediante la formación de enlaces de oxígeno P-O-P a través de la condensación de ésteres alquílicos de ácidos fosforosos con haluros de ácidos de ácidos fosforosos con eliminación de

5.

haluros alquílicos; con la composición de fosfazeno polimérico así obtenida; y con filamentos y artículos filamentosos de celulosa regenerada que se hacen permanentemente ignífugos mediante la dispersión en los mismos de una cantidad ignífuga de estos fosfazenos poliméricos, líquidos, sustancialmente insolubles en agua.

5.

Para la mayoría de las finalidades textiles, es deseable proporcionar fibras e hilos celulósicos que posean una capacidad de inflamación grandemente reducida.

10.

En la fabricación de rayón por el método viscosa, se ha propuesto añadir diversos productos químicos ignífugos a la viscosa, antes de proceder a la hilatura. Esto presenta muchos problemas adicionales debido a la química particular del proceso viscosa. Por consiguiente, el ignífugo debe ser estable e inerte con respecto a la viscosa altamente alcalina y

15.

también con respecto al baño de regeneración ácido en el cual se extruye la viscosa. Dicho ignífugo no deberá ser extractado durante la hilatura y procesado. En adición, el material añadido no deberá interferir con el proceso de hilatura, por ejemplo, no deberá provocar el atascamiento de las hileras.

20.

El rayón se ha hecho permanentemente ignífugo mediante la dispersión, en el rayón, de una cantidad ignífuga de un polímero de fosfonitrilato, líquido, sustancialmente insoluble en agua, tal y como describe Godfrey en las Patentes USA Nos. 3.455.713, 3.505.087 y 3.532.526 concedidas el 15 de julio de 1969; 7 de abril de 1970 y 6 de octubre de 1970. Aunque las composiciones de Godfrey no degradan seriamente las propiedades de las fibras de rayón, es deseable siempre poseer ignífugos más eficaces que permitan la obtención de una ignifugacidad

25.

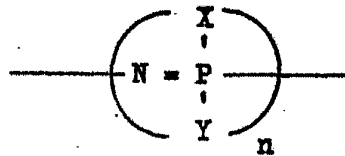
30.

adecuada con un nivel de aditivo más inferior, con la consecuen-

te disminución de los daños en las propiedades físicas de las fibras de rayón y la disminución del costo.

5. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una nueva clase de fosfazenos poliméricos líquidos los cuales, cuando se dispersan en celulosa regenerada, la hacen altamente ignífuga. Las unidades de fosfazeno están enlazadas al azar conjuntamente mediante un puente de oxígeno que está conectado a los átomos de fósforo de las unidades vecinas.

10. Estos nuevos fosfazenos poliméricos líquidos incluyen mezclas resultantes de la condensación de un fosfonitrato, representado por la fórmula general:



15. con un haluro de ácido de un ácido fosforoso, tal como un cloruro fosfonitrílico con eliminación de un haluro alquílico, en cuya fórmula general X e Y representan sustituyentes iguales o diferentes que consisten en grupos -OR en donde R es alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico, siendo dicho radical alifático de cadena recta o ramificada y con 1 a 12 átomos de carbono, y con preferencia R es un radical alquilo o alquénilo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, dichos radicales cicloalifáticos contienen de 4 a 6 átomos de carbono y dichos radicales aromáticos contienen de 6 a 10 átomos de carbono; R puede tener también grupos sustituyentes, incluyendo halógenos, grupos éter o grupos amino. X e Y pueden ser también -SR en donde R se define como anteriormente. Algunos de

20.

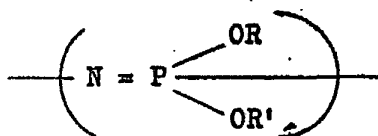
25. los sustituyentes X e Y pueden quedar como halógenos procedentes del polímero de haluro fosfonitrílico a partir del cual

se deriva el éster. Normalmente, el halógeno es cloro. Los sustituyentes X e Y incluyen también $-NR_1R_2$ en donde R_1 es hidrógeno y R_2 es un grupo alifático inferior o R_1 y R_2 son grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos como anteriormente

5. te se ha descrito para R, o R_1 , R_2 y el átomo de nitrógeno, conjuntamente, forman un grupo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros. En la fórmula general anterior, "n" es un entero de por lo menos 3 para oligómeros cíclicos. El material ignífugo debe ser un fluido bombeable de acuerdo con
10. esta invención, por lo que n, en promedio, debe ser bastante bajo para cumplir con este requisito. En una versión preferida de esta invención, R es un radical etilo, n-propilo, isopropilo o alilo puesto que los polímeros en los cuales R posee menos átomos de carbono tienden a ser más solubles en agua,
15. mientras que la presencia de más átomos de carbono proporciona productos que tienen un contenido en fósforo inferior, con lo cual se reduce su eficacia como ignífugos. Esto puede evitarse, desde luego, empleando polímeros en los cuales R contiene menos átomos de carbono y R' contiene más. Por ejemplo,
20. R es metilo o etilo y R' es butilo, amilo, isoamilo o hexilo.

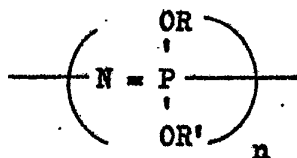
Estos nuevos fosfazenos poliméricos se forman mediante el enlace de oligómeros cíclicos y/o lineales de bajo peso molecular, que contienen por lo menos tres unidades de la siguiente estructura:

25.

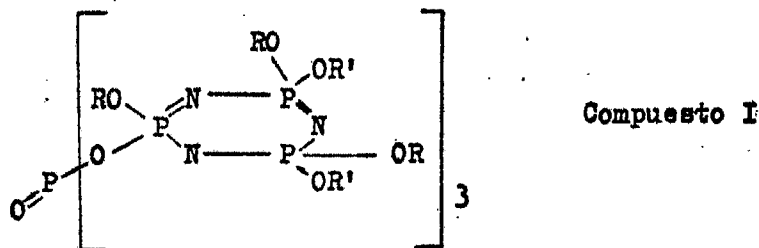


por medio de enlaces de oxígeno P-O-P. Se obtienen compuestos típicos a partir de la condensación de ésteres alquílicos de ácidos fosforosos con haluros de ácido de ácidos fosforosos

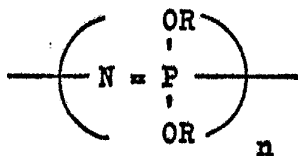
con eliminación de haluros alquílicos. Los ésteres alquílicos típicos son los oligómeros lineales y/o cíclicos que tienen la estructura general:



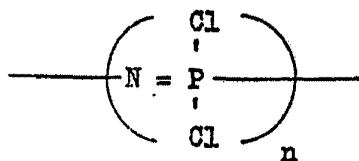
5. en la que n es como mínimo 3 y es de practicamente 3 a 6 para los oligómeros cíclicos, todos ellos bien conocidos en la química del cloruro fosfonitrílico. Estos oligómeros cíclicos o lineales, o sus mezclas, pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, con un haluro de ácido de un ácido fosforoso de fórmula general POX'_3 y PSX'_3 , en donde X' es un haluro, para producir una mezcla de compuestos deseados, uno de los cuales está ejemplificado por el compuesto I:



15. cuando el haluro de ácido es POX'_3 . Las composiciones de la invención pueden prepararse también haciendo reaccionar oligómeros cíclicos que tienen la estructura:

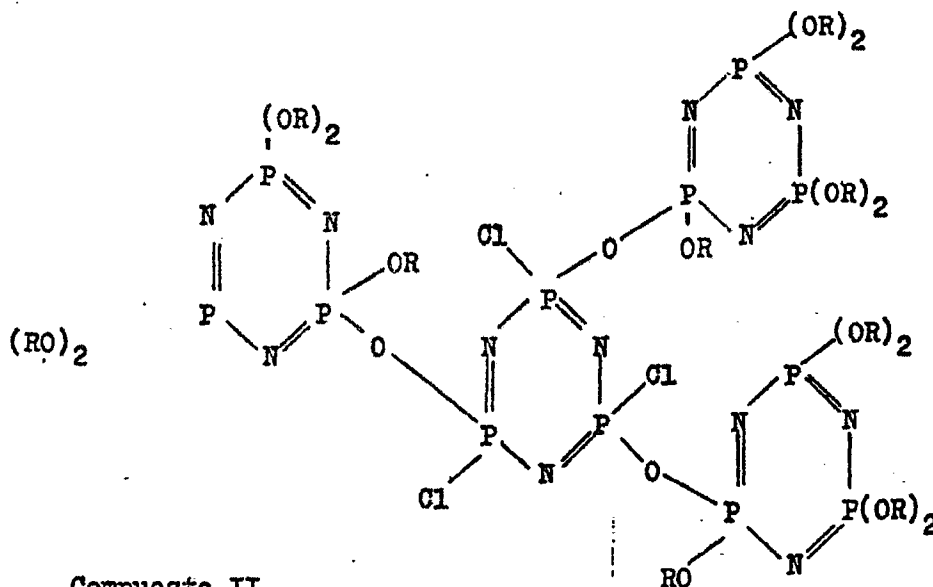


en la que n es como mínimo 3 con oligómeros de cloruro fosfonitrílico que tienen la estructura:

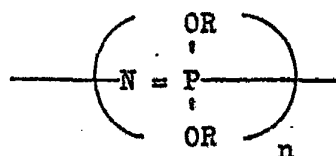


en donde n es como mínimo 3; cuando n es 3 tanto en el éster como en el cloruro fosfonitrílico y cuando reaccionan tres grupos éster con una cantidad de cloruro de fosfonitrilo, la reacción produce una mezcla que incluye la estructura:

5.

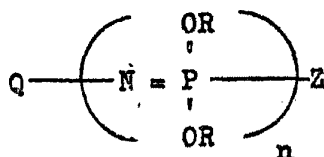


Por conveniencia, la formulación:



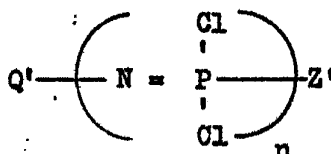
se utiliza para representar tanto los análogos cíclicos como los lineales en donde R se define como anteriormente. Debe entenderse que estos últimos se formulan más correctamente como:

10.



en donde Q y Z representan grupos terminales. En los oligómeros lineales, n es 2 ó más. Por ejemplo, Z puede ser -OR mientras que Q puede ser un grupo terminal $(RO)_2\overset{O}{\parallel}P-$. Similarmente, para los cloruros fosfonitrílicos lineales:

5.



Z' puede ser Cl mientras que Q' puede ser $-PCl_3^+ PCl_6^-$ ó $-PCl_3^+ Cl^-$ ó $-PCl_2$. A pesar de que n es generalmente 3 como mínimo para los análogos lineales y los cíclicos, cierta pequeña proporción de la fracción lineal puede contener componentes en los cuales n es inferior a 3.

10.

El Compuesto II está representado con 3 átomos de cloro residuales. Una reacción ulterior puede ser forzada con la eliminación de más cloro como cloruro de alquilo; sin embargo, el cloro no se agota totalmente bajo las condiciones de reacción ordinarias cuando se utiliza cloruro fosfonitrílico

15.

como haluro de ácido de un ácido fosforoso. Los ésteres de grupos alquilo inferior, en especial aquellos que contienen de 1 a 6 átomos de carbono, son los preferidos en los fosfazenos de esta invención. Generalmente, los grupos alquilo contienen de 1 a 3 átomos de carbono y son los más preferidos puesto que los homólogos o ésteres aromáticos superiores incrementan la proporción C:P de forma excesiva lo que va en detrimento de la ignifugacidad.

20.

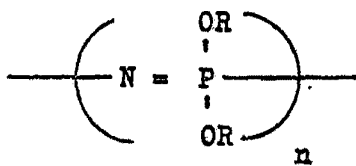
Los fosfazenos de esta invención son mezclas generalmente complejas de diverso peso molecular y longitud de cadena. La longitud de cadena o la complejidad molecular no está limitada, excepto en aquellos casos en donde se produzca una visco-

25.

5. sidad excesiva. Las composiciones de viscosidad muy elevada, es decir, de 500 poises y más, pueden ser utilizadas; en el caso de que sean demasiado viscosas para ser bombeadas, dosificadas y mezcladas en los equipos convencionales de procesamiento, los materiales de elevada viscosidad pueden reblandecerse con disolventes orgánicos insolubles en agua.

10. La ignifugacidad es proporcional a la proporción de ignífugo retenido por la fibra, pero la resistencia y otras propiedades físicas deseables de la fibra varían inversamente con la proporción de ignífugo. Sorprendentemente, los compuestos de esta invención son unos ignífugos inherentemente muy eficaces, que permiten la obtención de una ignifugacidad adecuada en bajos niveles con la consecuente disminución en el costo y con la mejora de las propiedades físicas de las fibras regeneradas, en comparación con las composiciones de la técnica anterior. Estas nuevas composiciones de fosfazeno poseen también viscosidad incrementada que tiende a mejorar la retención dentro de la fibra durante el proceso de regeneración.

15. Los fosfazenos de esta invención se preparan normalmente haciendo reaccionar oligómeros lineales y cíclicos:



y mezclas de los mismos, en cuya fórmula n es como mínimo 3, con PX'_3 , POX'_3 ó PSX'_3 en donde X' es un haluro, o con un oligómero cíclico o lineal de haluro fosfonitrílico, tal como:



5. en donde n es como mínimo 3 y X' es cloro o bromo. Alternativamente, se obtiene un clorofosfazeno parcialmente esterificado en la auto-condensación con eliminación de cloruro de alquilo. Esto puede conseguirse mediante esterificación parcial, seguido por una reacción térmica con eliminación de cloruro de alquilo, tal como se ejemplifica en el Ejemplo 4. La reticulación, puede ser forzada a un grado superior al representado en el Compuesto II.

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

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

20. Una versión preferida de esta invención comprende la incorporación del fosfazeno polimérico líquido en una solución de viscosa y la hilatura de la viscosa en forma de uno o más filamentos, en un medio coagulante y regenerante. Los filamentos formados son tratados a continuación empleando técnicas bien conocidas en el campo del rayón, para proporcionar filamentos

25.

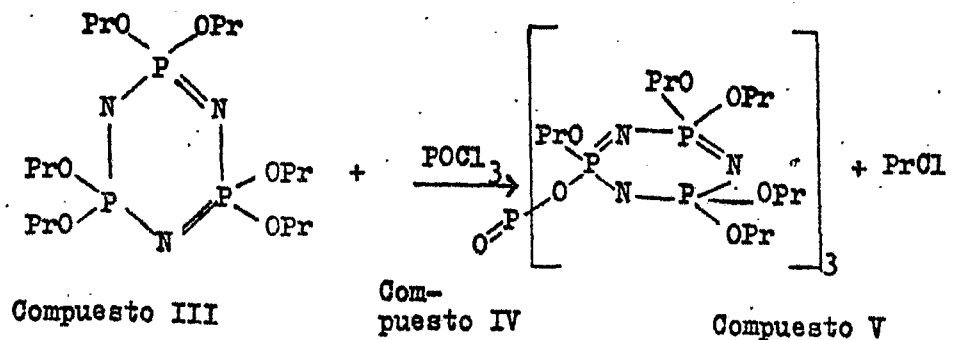
30.

continuos, fibras e hilo, así como fibras cortadas. Estos, pueden utilizarse entonces para preparar cualquier artículo textil conocido en el cual es deseable la propiedad ignífuga.

5. El fosfazeno polimérico ignífugo de esta invención, es un líquido de consistencia bombeable que se utiliza preferiblemente como un producto de reacción en bruto, preparado, por ejemplo, de forma conocida, mediante la conversión de los correspondientes cloruros fosfonitrílicos poliméricos a los ésteres especificados; o en un estado lavado, decolorado o refinado de otro modo. Si se desea, pueden prepararse también soluciones adecuadas del fosfazeno polimérico, las cuales se pueden utilizar para su incorporación en viscosa.

10. En una versión preferida del método de esta invención, se inyecta una cantidad controlada del fosfonitrilato ignífugo en la viscosa justamente antes de su extrusión a través de las hileras. La viscosa se extruye al interior de un baño ácido y se procesa convencionalmente.

15. En un simple ejemplo, la invención comprende la condensación de hexapropilciclotrifosfazatrieno con un haluro de ácido fosforoso ejemplificado por POCl_3 , lo cual se ilustra mediante la siguiente secuencia de reacción:



en donde Pr se utiliza como una abreviatura para propilo.

Las posibles permutaciones no tienen fin, en los análogos que pueden ser sustituidos para los Compuestos III y

IV y en la proporción de reactantes de Compuestos III y IV que puede afectar al peso molecular promedio y al grado de reticulación. Límites prácticos están impuestos por el costo y por la necesidad de un producto que tenga una viscosidad razonablemente líquida de 100 a 50.000 centipoises, con preferencia de 500 a 5.000, siendo necesario una instalación especial para bombear y manejar los materiales de viscosidad superior.

5. El Compuesto III puede ser el éster trímero cíclico tal como se ha representado, o una mezcla de oligómeros cíclicos en donde n es de 3 a 14, o una mezcla de polímeros cíclicos y lineales como bien se conoce en la química fosfonitrílica.

10. El Compuesto IV puede ser PCl_3 , PBr_3 , POCl_3 , PSOCl_3 , PSEr_3 , POBr_3 , si bien se prefieren los cloruros; el Compuesto IV podría reemplazarse por un haluro fosfonitrílico, el cual podría ser nuevamente un compuesto simple o una mezcla de oligómeros cíclicos y/o lineales. Los productos poliméricos deseados podrían prepararse también mediante la auto-condensación de clorofosfazenos parcialmente esterificados a través de la eliminación de cloruro de alquilo. La característica común de la reacción de polimerización es la formación de enlaces P-O-P y la eliminación de haluro de alquilo.

15. Los ésteres intermedios, tal como el Compuesto III, se preparan por esterificación de clorofosfazenos con alcoholes, en presencia de aminas terciarias como aceptores de ácidos, o con alcóxido de sodio, o mediante la reacción con óxido de alquileo, siendo todas éstas unas reacciones bien conocidas. Los grupos alquilo y/o cloroalquilo contienen preferiblemente 1, 2 ó 3 átomos de carbono. Pueden emplearse grupos alquilo superiores, pero esto se traduce en la obtención de unos agen-

tes ignífugos inferiores. Por razones de economía, el cloro es el halógeno preferido.

5. La reacción entre los grupos éster y haluro de ácido, con eliminación de haluro de alquilo, puede realizarse con o sin disolvente. La proporción relativa entre los componentes éster y haluro de ácido, puede variar ampliamente a causa de la gran cantidad de opciones de reactantes disponibles. En la práctica, las proporciones de los reactantes están limitadas puesto que las composiciones preferidas retienen menos de 1,5 % de haluro, preferiblemente cloro, y tienen una viscosidad inferior a 200 poises, a 25°C.

10. La reacción entre los componentes éster y haluro se efectúa a 50-200°C, con una variabilidad considerable en la reactividad del componente haluro. La reacción puede efectuarse continua o discontinuamente. El oxiclورو de fósforo reacciona más rápidamente y a una temperatura inferior que los cloruros fosfonitrílicos cíclicos inferiores mixtos y reacciona más completamente con respecto al agotamiento del cloro residual. Las velocidades de reacción son antieconómicamente lentas en el punto inferior de la gama de temperaturas; las reacciones de descomposición y la decoloración se producen en el límite superior. La gama de temperaturas preferida es por consiguiente de 100 a 150°C.

15. A medida que avanza la reacción entre los componentes éster y haluro, se elimina cloruro de alquilo de bajo punto de ebullición. Para promover la eliminación del cloruro de alquilo, es preferible utilizar la presión atmosférica o una presión reducida del orden de 5 a 760 mm de mercurio. Pueden emplearse presiones superatmosféricas, por ejemplo, para facilitar la condensación del cloruro de alquilo.
- 20.
- 25.
- 30.

En función de la elección de los reactantes, el tiempo de reacción varía generalmente entre 4 y 12 horas a la gama preferida de temperaturas. La reacción avanza más rápidamente a temperaturas superiores junto con reacciones de decoloración y descomposición. Las condiciones óptimas de tiempo-temperatura deberán ser encontradas para cada composición reactante. El tiempo puede prolongarse adicionalmente en el caso de que se desee un contenido en halógeno particularmente bajo o una viscosidad superior. Con frecuencia, es conveniente que la reacción proceda durante 24 a 36 horas y más, en especial cuando se eligen temperaturas de reacción pequeñas.

La reacción puede efectuarse en disolventes (diluyentes) inertes, elegidos preferiblemente para refluir a la temperatura de reacción deseada, por ejemplo, octano o clorobenceno. Es deseable la presencia de un disolvente a partir del cual se pueda separar fácilmente el subproducto de cloruro de alquilo. Cuando se elige un disolvente de bajo punto de ebullición, se utiliza suficiente presión para conseguir una temperatura de reacción deseada. Cuando la reacción se lleva a cabo sin disolvente, es conveniente pasar una corriente lenta de gas inerte, tal como nitrógeno, a través de la mezcla de reacción para barrer el cloruro de alquilo. El grado de reacción puede monitorizarse midiendo el cloruro de alquilo desprendido o mediante análisis del cloro residual.

No es necesario el empleo de instalaciones especiales. Puede ser aplicable un reactor standard equipado con dispositivos para la dosificación, agitación, calentamiento, enfriamiento, reflujo y destilación.

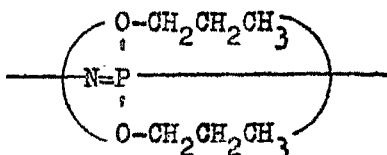
Aunque la reacción procede sin catalizador, la velocidad de dicha reacción puede incrementarse materialmente por

la presencia de un catalizador en polvo de cobre activo. El empleo de catalizador, tal como cobre, reduce el tiempo y temperatura necesarios y disminuye el grado de las reacciones de decoloración y descomposición.

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

Ejemplo 1

- 10. una mezcla de 1255,7 g (7,7 moles, unidad



como un mol) de fosfonitrilato de propilo polimérico, derivado de un cloruro de fosfonitrilo cíclico mixto (PNC, 60 %

- 15. trímico) y 144,3 g (1,24 moles; unidad $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{---} \text{N}=\text{P} \text{---} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ como un mol)

- 20. de cloruro fosfonitrílico cíclico polimérico (PNC, predominantemente trímico), se calienta gradualmente, en 50 minutos, a 120°C, en un matraz de reacción de tres cuellos, de 2 litros de capacidad, equipado con un agitador mecánico, tubo de nitrógeno, termómetro y trampa Dean-Stark equipada con un condensador de hielo seco. La mezcla de reacción se agita a 120°C, durante 150 minutos, pasando a través del líquido una corriente lenta de nitrógeno, en cuyo tiempo se recogen, en la trampa Dean-Stark 101 g (1,29 moles) de cloruro de propilo subproducto. La temperatura de reacción se eleva entonces gradualmente
- 25. a 140°C en 110 minutos más, y se agita a dicha temperatura du-

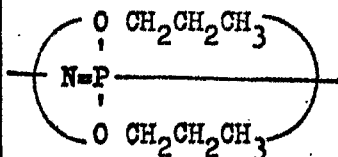
5. rante 60 minutos más para dar 1134 g de producto de reacción, como un residuo en el matraz de reacción, y un total de 150 g (1,92 moles; rendimiento: 77,5 % de cloruro de n-propilo, basado en la carga de PNC) de cloruro de propilo. Los resultados del análisis del producto se resumen en la Tabla 1. La viscosidad del fosfonitrilato de propilo de partida fué de 45 centipoises a 25°C.

Ejemplo 2

10. Se repite el Ejemplo 1 bajo condiciones de reacción controladas de 250 minutos a 140°C, seguido por 30 minutos a 120°C, para obtener un producto con la viscosidad de 5.800 centipoises. El rendimiento en cloruro de propilo fué de 158,1 g (2,02 moles, rendimiento en cloruro de propilo: 79,3 %, basado en la carga de PNC. El análisis del producto, 1216 g, se resume en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Una mezcla de 1173,6 g (7,2 moles; unidad



como un mol) de fosfonitrilato de pro-

20. pilo polimérico y 122,8 g (0,8 moles) de oxiclорuro de fósforo, se calienta gradualmente a 105°C, en 60 minutos, en un matraz de reacción de tres cuellos, de 2 litros de capacidad, equipado con agitador mecánico, tubo de nitrógeno, termómetro y trampa Dean-Stark equipada con condensador de hielo seco. La mezcla de reacción se agita a 105-107°C durante 165 minutos, en cuyo tiempo se recogen, en la trampa Dean-Stark, 166 g de cloruro de propilo (2,12 moles; rendimiento, 88,1 %). La temperatura de reacción se eleva entonces a 120°C en 45 minutos

25. y se mantiene en este valor durante 90 minutos más, para dar

1112 g de producto de reacción como un residuo en el matraz de reacción y un total de 184 g de cloruro de propilo (2,35 moles; rendimiento: 97,5 % de cloruro de propilo, basado en la carga de POCl_3). Los resultados del análisis del producto se resumen en la Tabla 1.

5.

No existe ningún método conveniente para analizar el oxígeno de P-O-P. Sin embargo, cada molécula de cloruro de alquilo formado, genera teóricamente uno de tales átomos de oxígeno, definido como "oxígeno P-O-P". El contenido teórico en "oxígeno P-O-P" de los Ejemplos 1, 2 y 3 fueron calculados, registrándose los resultados en la Tabla 1.

10.

La comparación de los Ejemplos 1 y 2 demuestra nominalmente un gran incremento en la viscosidad sin cambio alguno en oxígeno P-O-P, si bien el cloro hidrolizable disminuye en la dirección esperada. Cerca del final del procedimiento, la viscosidad incrementa aparentemente de forma rápida siendo eliminada muy pequeños incrementos de cloruro de alquilo, si bien no puede descontarse la posibilidad de una polimerización concurrente mediante otros mecanismos.

15.

20.

Ejemplo 4

A una suspensión de 65,6 g (0,8 moles) de propóxido sódico en una mezcla de 150 g aproximadamente de octano y 6 g de n-propanol a 110-115°C, se añaden 212 g de una solución al 28,86 % de PNC cíclico (0,53 moles de PNC; un exceso estequiométrico del 32,5 %) en clorobenceno, en un periodo de 2 horas. La mezcla de reacción resultante se refluje durante 2 horas más.

25.

Los sólidos, principalmente cloruro sódico, se filtran de la mezcla de reacción restante y, a continuación, se destilan los disolventes elevando gradualmente la temperatura

30.

- del filtrado a 140°C. El producto de reacción resultante se mantiene entonces a 140°C, durante 2 horas, en cuyo tiempo se separa más destilado, principalmente cloruro de propilo subproducto. El contenido del calderín resultante se refina mediante lavado con ácido sulfúrico acuoso diluido y bicarbonato sódico, en solución, y se seca para producir un éster muy viscoso, con una viscosidad estimada de 200 poises a 25°C. El éster producido por el procesado normal con un ligero exceso de propóxido sódico, tiene generalmente una viscosidad de 45-50 centipoises a 25°C.

Ejemplo 5

- Se repite el Ejemplo 1 a una escala de 200 g (1,225 moles; unidad (n-PrO)₂P=N- como un mol) de fosfonitrilato de propilo polimérico, con 23 g (0,2 moles) de cloruro fosfonitrílico, empleando, como catalizador, 2,2 g de polvo de cobre recientemente preparado.

- Basado en la cantidad de cloruro de propilo desprendido, el 95 % del PNC cargado reacciona en el caso de la reacción catalítica (C3749-78-1) contra el 86 % para la reacción no catalítica bajo las mismas condiciones de reacción. El producto de la reacción catalítica tenía una viscosidad de 12.400 cps a 25°C y el n_D^{25} es de 1,4765.

Ejemplo 6

- Una mezcla de 350 g de fosfonitrilato de propilo polimérico, derivado de PNC cíclico mixto (2,15 moles, unidad (Pro)₂P=N como un mol) y 30 g (0,218 moles) de tricloruro de fósforo, se calienta gradualmente en 75 minutos, a 130°C, en un matraz de reacción de 500 ml de capacidad, equipado con agitador, termómetro, tubo de nitrógeno y trampa Dean-Stark equipada con un condensador de hielo seco. A través del matraz de

reacción, y durante el calentamiento, se pasa una corriente lenta de nitrógeno. El cloruro de propilo, un subproducto, junto con ciertos materiales volátiles, comienza a desprenderse a 105°C y se recoge la cantidad teórica como un destilado en la trampa Dean-Stark en el momento que la temperatura alcanza los 130°C.

El producto es un aceite viscoso de color ambar (viscosidad: 1150 centipoises a 25°C) con un índice de refracción de 1,4720 a 25°C.

10. Ejemplo 7

Los productos que contienen fósforo de los ejemplos 1 a 3 y el compuesto ignífugo descrito en el ejemplo de la Patente USA 3.455.713 de Godfrey, se evalúan con respecto a su efecto ignífugo sobre hilos de rayón producidos a partir de una viscosa formadora de filamentos que comprende 8,6 % en peso de celulosa, 6,2 % en peso de hidróxido sódico y 33 % de disulfuro de carbono, basado en el peso de la celulosa, y que tiene una viscosidad, en la hilatura, de 6.000 centipoises a 18°C. Los compuestos ignífugos fosforados se inyectan en la corriente de viscosa en la proporción deseada, con respecto al peso de la celulosa en la viscosa, y la mezcla de viscosa se pasa a través de un mezclador de elevado esfuerzo cortante. Esto proporciona una viscosa que posee el ignífugo dispersado en la misma con finas partículas líquidas de un tamaño de 1 a 10 micras.

Las viscosas preparadas como anteriormente se ha indicado y que contienen cantidades deliberadamente variadas de los compuestos ignífugos fosforados, se hilan en baños de hilatura, ácidos, acuosos convencionales, que comprenden 9,8 % en peso de ácido sulfúrico, 3 % en peso de sulfato de zinc y

17,5 % en peso de sulfato de sodio, a una temperatura del baño de 50°C. El hilo se estira en húmedo en un 35 % aproximadamente de su longitud original. Los hilos que poseen un denier de 240 y 40 filamentos se procesan pasándolos a través de una

5. serie de baños que incluyen los baños de lavado con agua, de desulfuración, de blanqueo, de blanqueo ácido, de anticloro y de acabado de suavidad. Los hilos se secan, se transfieren a envases y por último se tejen en géneros de punto circular. Los hilos de celulosa regenerada preparados de esta forma es-

10. taban compuestos de filamentos individuales que tenían partículas líquidas y finas de ignífugo atrapadas en la matriz de celulosa.

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

15.

La Tabla II muestra la cantidad de fósforo encontrada en el compuesto ignífugo particular empleado, la cantidad en peso de ignífugo en el género condicionado, la cantidad en peso de fósforo en el género seco de celulosa regenerada y el porcentaje de fósforo en las composiciones ignífugas de fosfazeno polimérico líquido. La cantidad de fósforo en el género seco

20. fué utilizada para calcular la cantidad de ignífugo presente en el género condicionado.

El ignífugo de control fué el descrito en el ejemplo de la Patente USA No. 3.455.713 que consistía en una mezcla líquida de polímero de fosfonitrilato de di-n-propilo incluyendo, aproximadamente, 65 % de trímero, 15 % de tetrámero, entre 15 y 20 % de polímeros cíclicos superiores y menos de un 5 % de polímeros lineales.

25.

El ensayo de inflamabilidad se realizó empleando

30.

(1) el método Limited Oxygen Index (LOI) y (2) el ensayo Vertical Strip AATCC34-1969.

5. El ensayo LOI se efectúa soportando una muestra de género condicionada de 7,62 cm x 20,32 cm en un bastidor en forma de U que está montado en una cámara cilíndrica abierta. Por la base de la cámara, se admiten mezclas controladas de gases oxígeno y nitrógeno y se permite que estos gases desplacen a la atmósfera normal. Una vez obtenida una atmósfera equilibrada en la cámara, la muestra de género se quema con una llama de gas butano poniendo en contacto la llama en el
10. borde superior del género. En el caso de que el género no arda, se incrementa la proporción de oxígeno de la atmósfera hasta un nivel en donde se propagará la llama. Por el contrario, si el género arde y se propaga la llama, se reduce la proporción de oxígeno de la atmósfera hasta un nivel en donde la propagación de la llama es prácticamente de cero. El LOI es la concentración en tanto por ciento mínima de la atmósfera de oxígeno en la cual arderá el género del ensayo y permitirá la propagación de la llama. Un género de rayón de control o testigo, tiene un LOI de 18,5.
- 15.
- 20.

25. El ensayo Vertical Strip (tira vertical) se efectúa soportando una muestra de género de 7,62 cm x 25,4 cm en un bastidor en forma de U el cual expone 5,08 x 25,4 cm de género. La muestra y el bastidor están soportados verticalmente en una cámara libre de corrientes de aire (tiro) mirando hacia abajo el extremo abierto del bastidor de género. La ignición del género se efectúa con un quemador Tirrell de butano. Se alinea una llama de 3,81 cm de longitud con la base del género, de modo que 1,90 cm de la llama se ponga en contacto con el género.
30. El tiempo de contacto de la llama es para (a) de 3 segundos

y para (b) de 12 segundos. Se obtienen datos para mostrar la longitud de la parte chamuscada y el tiempo en el cual se siguen produciendo ascuas.

5. La Tabla III muestra los resultados de los anteriores ensayos de inflamabilidad realizados sobre muestras de género como se definen en la Tabla II. Debe observarse que los ensayos fueron realizados utilizando géneros de punto de construcción relativamente ligera. Los resultados del ensayo de ignifugacidad de la tira vertical son útiles para una valoración relativa de los géneros ensayados puesto que este ensayo es enormemente afectado por el peso del género. En el ensayo vertical, se ensayaron cinco muestras, debiendo ser la longitud media de la parte chamuscada inferior a 17,78 cm para pasar el ensayo y de 25,4 cm para no pasar dicho ensayo.
10. Los datos del ensayo de oxígeno limitado poseen una relevancia superior de la inflamabilidad de géneros de peso normal puesto que los índices de oxígeno limitado no son dependientes del peso del género.
- 15.

Tabla 1

20. Análisis de los productos de reacción (Ejemplos 1 - 3)

Ejemplo	1	2	3
Viscosidad, cps aprox. 25°C	2168	5800	1070
Cloro hidrolizable, %	1,0	0,45	0,11
Índice de refracción n_D^{25}	1,4740	1,4752	1,4676
25. Peso molecular promedio	1034	1155	1014
Oxígeno P-O-P, % (calculado)	2,7	2,7	3,4

Tabla II

Ignifugo (IG)	% de fósforo en IG	Muestra de género No.	% IG en el género acondicionado	% de fósforo en el género seco
Producto del Ejemplo 1	22,6	1	7,1	1,76
		2	9,0	2,22
		3	12,2	3,05
Producto del Ejemplo 2	22,6	1	8,4	2,08
		2	9,9	2,43
		3	11,2	2,76
Producto del Ejemplo 3	21,7	1	7,9	1,91
		2	9,3	2,23
		3	11,2	2,65
Control	19,0	1	5,0	0,98
		2	9,9	2,11
		3	11,0	2,3
		4	14,1	2,9
		5	16,9	3,5
		6	21,0	4,3

Tabla III

Ignifugo (IG)	Muestra de género No.	% de IG en el género acondicionado	Ensayo de índice de oxígeno $\frac{1}{2}$ mitigado	Ensallo de la llama vertical			
				3 Seg.		12 Seg.	
				Longitud de chamuscado, mm ²	Ascuas, seg.	Longitud de chamuscado, mm ²	Ascuas, seg.
Producto del Ejemplo 1	1	7,1	26,2	254,0	15	203,2	NAF-2
	2	9,0	26,6	228,6	1	177,8	NAF
	3	12,2	27,5	76,2	NAF ^{SEM} -2	152,4	NAF
Producto del Ejemplo 2	1	8,4	25,1	254,0	14	254,0	NAF-4,5
	2	9,9	26,5	127-254,0	4 - 19	152,4-254,0	NAF
	3	11,2	26,7	50,8-254,0	NAF-8	152,4	NAF
Producto del Ejemplo 3	1	7,9	25,0	254,0	13,8	254,0	NAF
	2	9,3	26,3	160,0-254,0	8 - 17	137,1-254,0	NAF
	3	11,2	26,7	147,3-254,0	4,3-19,5	119,3	NAF
Control	1	5,0	23,8	254,0	18	254,0	7
	2	9,9	25,7	254,0	17	228,6	NAF-5
	3	11,0	24,7	254,0	17,2	228,6	NAF-7,7
	4	14,1	25,3	228,6	13	142,4	NAF
	5	16,9	26,0	76,2	NAF-4,5	132,0	NAF
	6	21,0	26,3	48,2	NAF	132,0	NAF

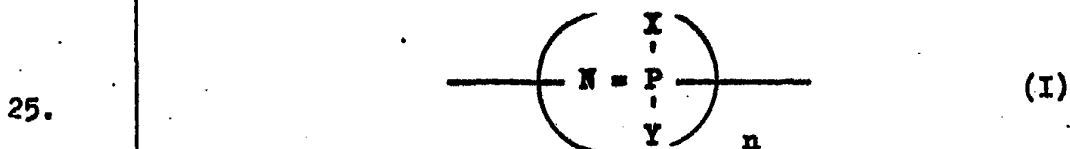
* Por encima de 177,8 mm falla en el ensayo de los 3 segundos.

* No se producen ascuas.

- 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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
10. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica con el No. de Ser. 225.621 de 11 de febrero de 1972, 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
15. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FILAMENTOS DE CELULOSA REGENERADA IGNIFUGOS; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para preparar filamentos de celulosa regenerada ignífugos, caracterizado porque en una primera etapa, se prepara un fosfazeno polimérico, líquido, sustancialmente insoluble en agua, por auto-reacción de compuestos que tienen la fórmula general:
- 20.



- que representa tanto oligómeros cíclicos como lineales, en cuya fórmula n es por lo menos 3 para los oligómeros cíclicos y X e Y representan sustituyentes iguales o distintos que incluyen grupos -OR en donde R es alifático, cicloalifático, aromá
- 30.

- tico o heterocíclico, siendo dicho radical alifático de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono, los radicales cicloalifáticos tienen de 4 a 6 átomos de carbono y los radicales aromáticos tienen de 6 a 10 átomos de carbono, grupos
5. -SR en donde R se define como anteriormente, grupos -NR₁R₂, en donde R₁ es hidrógeno y R₂ es un grupo alifático inferior o R₁ y R₂ son grupos alifáticos inferiores, cicloalifáticos o aromáticos como anteriormente se ha definido, formando conjuntamente R₁, R₂ y N un grupo heterocíclico nitrogenado de 5 ó 6 miembros, y grupos halógeno en donde el halógeno es cloro o bromo y en donde 10 a 90 moles % de los sustituyentes X e Y son halógeno, con lo cual hay un incremento
10. concomitante en el porcentaje en peso de fósforo en el producto fosfazeno polimérico; en una segunda etapa, se mezcla el fosfazeno ignífugo resultante con viscosa; en una tercera
15. etapa, se conforma la mezcla en filamentos; y en una cuarta etapa, se coagulan y regeneran los filamentos.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha primera etapa, se auto-reacciona un
20. fosfonitrilato de fórmula general I, en la que el sustituyente R es un radical alquilo o alquenoilo con 2 a 6 átomos de carbono.

- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha primera etapa se auto-reacciona un
25. fosfonitrilato de fórmula general I, en la que R tiene grupos sustituyentes elegidos entre halógenos, grupos éter y grupos amino.

- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha primera etapa se auto-reacciona un
30. fosfonitrilato de fórmula general I, en la que el sustituyen-

te R se elige entre radicales metilo, etilo, cloroetilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, isoamilo, hexilo, alilo y crotilo.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la segunda etapa, la viscosa se pasa bajo presión a una hilera y se extruye, y el polímero de fosfazeno líquido se inyecta en la viscosa, sometándose la mezcla de viscosa a un mezclado de elevado esfuerzo cortante antes de la extrusión.

10. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la segunda etapa, el fosfazeno líquido se mezcla con la viscosa en una cantidad de 2 a 18 %, basado en el peso de la celulosa en la viscosa.

15. 7.- Procedimiento para preparar filamentos de celulosa regenerada ignífugos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 1 JUN. 1975

20.

FMC CORPORATION

L. GONZALEZ ACEBO Y MODELA
S. p. Filmedor L. Geste Fernández

