

REF: Case 150- 3653

Int. Cl.: C07F/008H

Nº 439.775

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una
PATENTE DE INVENCION

Solicitante: SANDOZ AG

Domicilio: CH-4002 BASLE, Suiza.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CELULOSA
REGENERADA ANTINFLAMABLE.

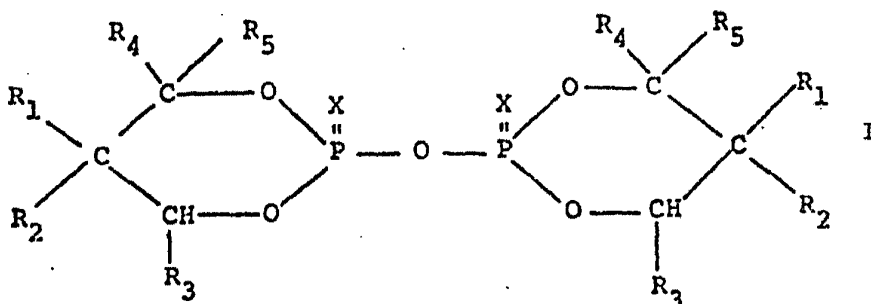
Prioridades: De las solicitudes de patente suizas
nº 10463/74 del 30 de Julio 1.974
nº 6720/75 del 26 de Mayo 1.975

La presente invención se refiere a materias orgánicas poli-
méricas resistentes a la llama, que tienen incorporados, como agentes
ignífugos, derivados de dioxafosforinano. Los derivados de dioxafos-
forinano ignífugos se seleccionan particularmente entre bis-
(2-oxo-1,3,2-dioxafosforinanyl)óxidos, bis-(2-tiono-1,3,2-dioxa-

**POOR
QUALITY**

fosforinani)óxidos y los óxidos de 2-oxo-1,3,2-dioxafosforinani-
2'-tíono-1',3',2'-dioxafosforinani lo que tienen en los ciclos dioxa-
fosforinano un sustituyente como mínimo.

De acuerdo con la presente invención se proporciona una
5 materia orgánica polimérica resistente a la llama, que se caracte-
riza porque tiene incorporado, como agente ignífugo, un compuesto
de fórmula I,



en la que cada X significa, independientemente la una de la otra,
oxígeno o azufre,

10 cada R₁ significa, independientemente la una de la otra,
hidrógeno, alquilo C₁-C₄, clorometilo, bromo-
metilo o fenilo,

15 cada R₂ significa, independientemente la una de la otra,
hidrógeno, alquilo C₁-C₄, clorometilo o bromo-
metilo,

o R₁ y R₂, junto con el átomo de carbono con el que están
enlazadas, completan independientemente, en cada
ciclo dioxafosforinano, un ciclo ciclohexano,

ciclohexeno o 3,4-dibromociclohexano,

cada una de R_3 y R_5 significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno, o alquilo C_1-C_4 , y

cada R_4 significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno o metilo,

5

con el requisito de que

(i) en cada ciclo dioxafosforinano por lo menos uno de los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tenga un significado diferente de hidrógeno,

10

(ii) cuando, en un ciclo dioxafosforinano, cada una de R_1 y R_2 significa, independientemente la una de la otra, clorometilo o bromometilo, o cuando R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono con el que están enlazadas completan un ciclo, en tal caso cada uno de los símbolos R_3 , R_4 y R_5 en el mismo ciclo dioxafosforinano signifique hidrógeno, y

15

(iii) cuando, en un ciclo dioxafosforinano, la X significa oxígeno, en tal caso cada una de R_1 y R_2 signifique, independientemente la una de la otra, clorometilo o bromometilo, o, R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono con el que están enlazadas completen un ciclo.

20

En la definición de la fórmula I dada más arriba, se ha de entender que cualquier radical alquilo representado por cada uno de

25

los símbolos R_1 , R_2 , R_3 y R_5 puede ser de cadena recta o ramificada cuando contiene 3 o 4 átomos de carbono y, por lo tanto, puede ser n- o iso-propilo o n-, iso- o tetra-butilo.

5 Cuando bien R_1 o bien R_2 significa alquilo, éste contiene preferiblemente 1 a 3, de preferencia 1 o 2 átomos de carbono, y significa, de mayor preferencia, metilo.

Cuando bien R_1 o bien R_2 significa cloro- o bromometilo, éste es preferiblemente bromometilo.

10 Cuando bien R_1 y bien R_2 están unidas a un átomo de carbono común, completando con dicho átomo de carbono común un ciclo, este es preferiblemente un ciclo ciclohexeno o el ciclo 3,4-dibromociclohexano.

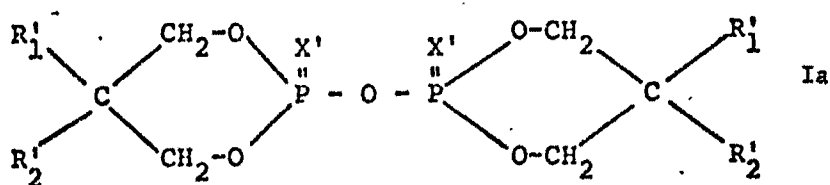
Se prefiere que ambas X signifiquen, simultáneamente, oxígeno o azufre, y más aún que ambas X signifiquen azufre.

15 Cada una de R_1 y R_2 significa, de preferencia e independientemente la una de la otra, clorometilo, bromometilo, o bien alquilo, en el caso de que X en el mismo ciclo dioxafosforinano significa azufre, o bien R_1 y bien R_2 , junto con el átomo de carbono con el que cada una está enlazada, completan, de preferencia e independientemente
20 la una de la otra, un ciclo ciclohexano, ciclohexeno o 3,4-dibromociclohexano. Se prefiere más aún que ambas R_1 y ambas R_2 sean simultáneamente clorometilo, bromometilo, o bien alquilo, en el caso de que ambas X en los ciclos dioxafosforinano significan simultáneamente azufre, o bien R_1 y R_2 , junto con el átomo de carbono con
25 el que están enlazadas, completan simultáneamente en ambos ciclos dioxafosforinano un ciclo ciclohexano, ciclohexeno o 3,4-dibromo-

ciclohexano. De mayor preferencia, ambas R_1 y ambas R_2 significan simultáneamente clorometilo, bromometilo o alquilo.

Cada una de las R_3 , R_4 y R_5 significa, de preferencia e independientemente la una de la otra, hidrógeno.

5 La materia orgánica polimérica resistente a la llama preparada de acuerdo con la presente invención incluye preferiblemente como agente ignífugo un compuesto de fórmula Ia,



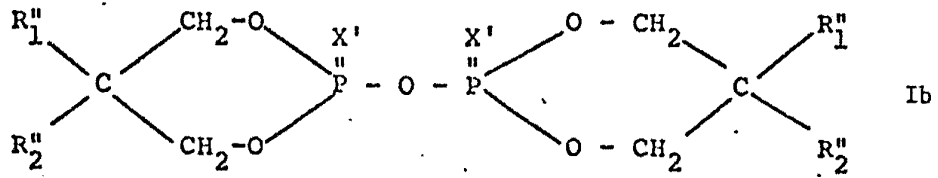
en la que ambas X' significan, simultáneamente, oxígeno o azufre, y cada una de R_1' y cada una de R_2' significa, independiente-

10 mente la una de la otra, clorometilo, bromometilo o bien adicionalmente alquilo C_1-C_4 , en el caso de que las X' son azufre,

o bien R_1' y R_2' , junto con el átomo de carbono con el que están enlazadas, completan independientemente en cada

15 ciclo dioxafosforinano un ciclo ciclohexano, ciclohexeno o 3,4-dibromociclohexano.

De mayor preferencia, el agente ignífugo incorporado a la materia orgánica polimérica resistente a la llama es un compuesto de fórmula Ib,



en la que ambas X' significan oxígeno o azufre,

y ambas R₁'' y ambas R₂'' significan, simultáneamente, bromo-

metilo, o, en el caso de que las dos X' son

azufre, cada una de R₁'' y cada una de R₂'' si-

gnifica, independientemente la una de la otra,

bromometilo, clorometilo, metilo, etilo o propilo,

o R₁'' y R₂'', junto con el átomo de carbono con el que están

enlazadas, completan simultáneamente en ambos

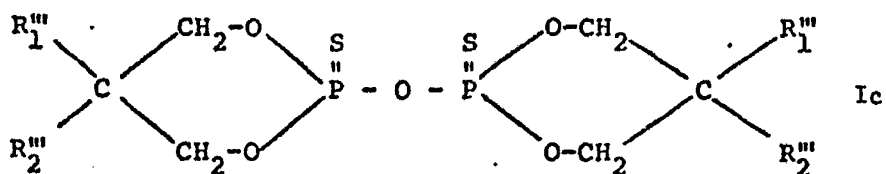
ciclos dioxafosforinano un ciclo ciclohexeno o

3,4-dibromociclohexano.

5

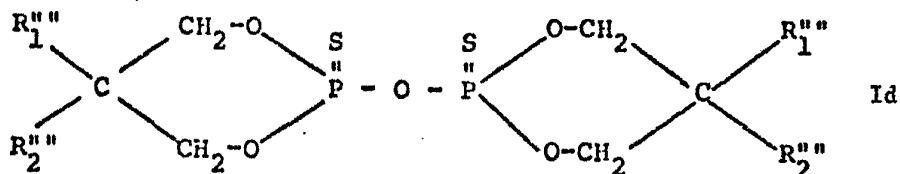
10

De mayor preferencia aún, el agente ignífugo incorporado a la materia orgánica polimérica resistente a la llama es un compuesto de fórmula Ic,



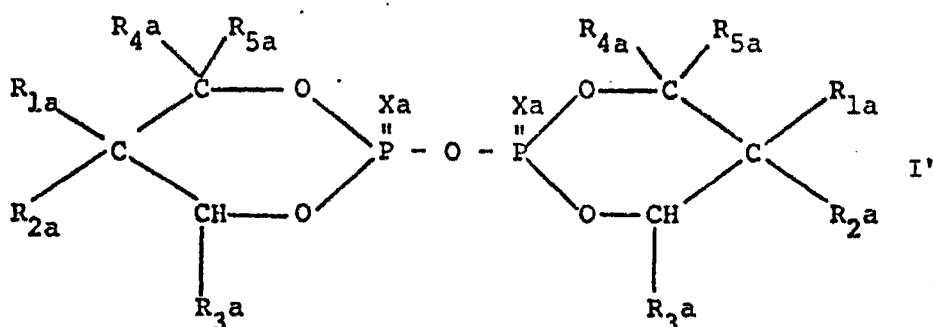
en la que ambas R_1''' y ambas R_2''' significan, simultáneamente, metilo, etilo, clorometilo o bromometilo.

De mayor preferencia, la materia orgánica polimérica resistente a la llama preparada de acuerdo con la invención, tiene incorporado, como agente ignífugo, un compuesto de fórmula Id,



en la que ambas R_1'''' y ambas R_2'''' significan, simultáneamente, metilo o bromometilo.

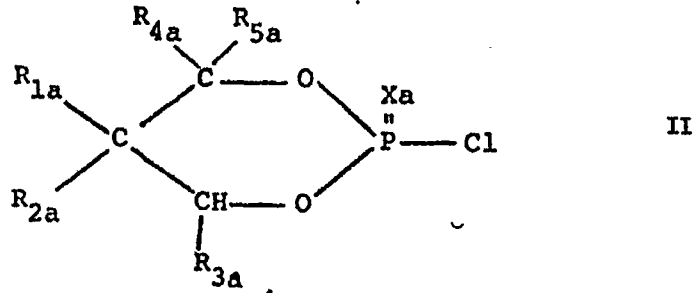
Nuevos compuestos, proporcionados asimismo por la presente invención, son los compuestos de fórmula I',



en la que cada uno de los símbolos X_a , R_{1a} , R_{2a} , R_{3a} , R_{4a} y R_{5a}
 tiene, independientemente, el mismo significado
 que los correspondientes símbolos X , R_1 , R_2 ,
 R_3 , R_4 y R_5 dados más arriba en la definición
 de la fórmula I, los requisitos (i), (ii) y (iii)
 dados en dicha definición valen aquí también,
 y adicionalmente con el requisito (iv) de que,
 cuando, en un ciclo dioxafosforinano, X_a si-
 gnifica azufre, R_{1a} significa metilo y R_{2a}
 significa hidrógeno o metilo, en tal caso por
 lo menos una de R_{3a} , R_{4a} y R_{5a} en el mismo ci-
 clo dioxafosforinano tenga un significado dife-
 rente de hidrógeno.

La presente invención proporciona además un procedimiento
 para la producción de un compuesto de fórmula I', según definida más
 arriba, caracterizándose dicho procedimiento porque se hidroliza con

agua, en presencia de una base, uno o dos compuestos de fórmula II,

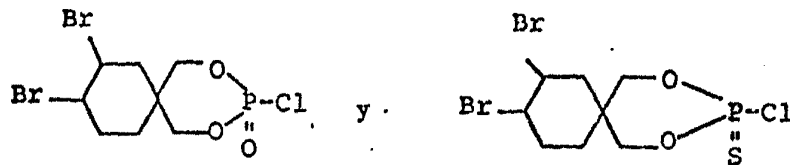


en la que Xa, R_{1a}, R_{2a}, R_{3a}, R_{4a} y R_{5a} son tales como definidas más arriba.

5 Una base adecuada para utilizarse en el procedimiento de la presente invención es la piridina. Ha de entenderse que al utilizar en el procedimiento arriba citado un compuesto de fórmula II, el producto es estructuralmente simétrico.

10 Los intermediarios de fórmula II, según definida más arriba, pueden producirse de manera convencional, a partir de materias de partida conocidas o a partir de materias de partida producidas mediante procedimientos análogos a los adoptados para la producción de las materias de partida conocidas.

Los compuestos particulares



son nuevos y también forman parte de la presente invención. Dichos

compuestos pueden producirse de manera habitual mediante reacción de cloruro de fosforilo o de tiofosforilo, respectivamente, con 1,1-dihidroximetil-3,4-dibromociclohexano, o bien mediante adición de bromo a los correspondientes derivados 3,4-ciclohexeno de los
5 productos; productos que figuran en la Patente alemana No. 1.051.279.

Los compuestos de fórmula I que son diferentes de aquellos de fórmula I', pueden producirse de manera análoga a la descrita más arriba para la producción de los compuestos de fórmula I'.

Entre las materias orgánicas poliméricas ignifugadas pre-
10 paradas de acuerdo con la presente invención, las materias orgánicas preferidas, hechas resistentes a la llama mediante la incorporación de un compuesto de fórmula I, según definida más arriba, son la celulosa regenerada, las poliolefinas, por ejemplo polietileno y polipropileno, los poliésteres, los ésteres poliacrílicos, por ejemplo poli-
15 metacrilatos de metilo, los óxidos de polifenileno, los poliuretanos, el poliestireno, las poliamidas, por ejemplo nylon, el óxido de polipropileno, el poliacrilonitrilo, los copolímeros de los polímeros antes mencionados, los terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-
estireno (ABS), y las materias de fibras naturales, por ejemplo el
20 algodón. Las materias orgánicas preferidas son la celulosa regenerada, el polietileno, el polipropileno, los poliésteres, las poliamidas, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo y de estireno-butadieno, los terpolímeros ABS y los terpolímeros de éster acrílico-estireno-
25 acrilonitrilo, así como el algodón, prefiriéndose sobre todo la celulosa regenerada.

La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para la producción de una materia orgánica polimérica resistente a la llama, caracterizado porque se trata directa- o indirectamente la materia orgánica polimérica con un compuesto de fórmula I, según
5 definida más arriba, en una cantidad que garantice la ignifugación. Entre las materias orgánicas poliméricas adecuadas, estabilizadas contra la inflamabilidad según el procedimiento de la presente invención, se incluyen las materias arriba indicadas.

En esta Memoria, por el término "tratar" se entiende, dependiendo del sustrato a ignifugar, tanto la incorporación del compuesto a la materia orgánica polimérica, como el recubrimiento de
10 dicha materia en forma de capa protectora.

El procedimiento puede llevarse a cabo de manera en sí conocida, por ejemplo mediante las siguientes variantes que se refieren a la producción de materias orgánicas poliméricas ignifugadas
15 que no comprenden ni la celulosa regenerada, ni materias de fibras naturales.

De acuerdo con una primera variante del procedimiento de la presente invención, se mezcla el compuesto de fórmula I con una
20 materia orgánica polimérica amasable, por ejemplo en una forma particular, en un amasador o en otro aparato mezclador adecuado, para lograr de este modo la incorporación directa del compuesto a la materia orgánica. La materia puede transformarse a continuación en la forma final deseada, por ejemplo mediante extrusión en forma de películas o fibras, entre otras, o mediante moldeo por inyección o hi-
25

latura.

De acuerdo con una segunda variante, se mezcla el compuesto de fórmula I con el(los) monómero(s) apropiado(s) y/o el prepolímero anteriormente a la polimerización o copolimerización, después
5 de lo cual el producto polimerizado, que contiene el compuesto homogéneamente distribuido, puede transformarse en la forma final mediante extrusión, moldeo por inyección u otro procedimiento. La última variante es particularmente adecuada para la producción de poliuretanos y poliolefinas resistentes a la llama, e ilustra la incorporación
10 ción indirecta del compuesto a la materia orgánica.

De acuerdo con una tercera variante, se mezcla el compuesto de fórmula I con la materia orgánica polimérica en forma moldeada, después de lo cual la materia ignifugada puede convertirse en la forma final deseada, por ejemplo mediante extrusión en películas,
15 entre otras, por moldeo por inyección y por hilatura para producir fibras. Esta variante es particularmente idónea para la producción de polipropileno ignífugo y proporciona una ulterior ilustración de una incorporación directa.

La cantidad del compuesto ignífugo de fórmula I adecuada
20 para la incorporación a una materia orgánica polimérica que no comprende ni la celulosa regenerada, ni las materias de fibras naturales, para conferir a dicha materia propiedades ignífugas satisfactorias, dependerá, naturalmente, de diversos factores, tales como por ejemplo el compuesto de fórmula I particular empleado, la naturaleza de
25 la materia orgánica a ignifugar, y el modo de incorporación. Sin

embargo, por lo general se obtienen resultados satisfactorios utilizando el compuesto en una cantidad comprendida entre un 1% y un 40%, preferiblemente entre un 2% y un 10%, y de mayor preferencia entre un 2% y un 6%, calculado sobre el peso de la materia orgánica polimérica a ignifugar.

El procedimiento de la presente invención es particularmente adecuado para la producción de celulosa regenerada resistente a la llama. En este caso, el procedimiento comprende la regeneración de la celulosa a partir de su solución, por ejemplo viscosa, que contiene un compuesto de fórmula I, según definida más arriba. La celulosa regenerada producida de este modo, tiene incorporado el compuesto ignífugo cuya presencia le confiere resistencia a la llama.

El término "celulosa regenerada" es perfectamente entendido en el arte al que pertenece la presente invención. Entre los procedimientos para la producción de la celulosa regenerada, hay aquellos que involucran la formación en una sola fase de xantato de celulosa alcalino o de un complejo de tetraamina-hidróxido cúprico de celulosa, y dichos procedimientos están adaptados a esta variante del procedimiento de modo que incluyen la regeneración de la celulosa a partir de su solución que contiene el compuesto de fórmula I como agente ignífugo.

Anteriormente a la regeneración, se lleva la celulosa a una solución, por ejemplo mediante los procedimientos conocidos para la conversión de la celulosa en un derivado soluble, mediante el método xantato o bien a través de la formación del complejo tetraamina-

hidróxido cúprico de celulosa. A continuación se añade el compuesto de fórmula I a la solución celulósica, por ejemplo por sí solo o en forma de una fina dispersión en agua. Al añadir el compuesto solo, éste puede introducirse en la solución celulósica bien
5 .contínua- bien discontinuamente, o sea en la masa, después de lo cual se somete la solución celulósica que contiene el compuesto a una agitación a fondo con el fin de lograr la distribución homogénea del compuesto en la solución. La misma técnica puede adoptarse asimismo para la adición del compuesto en forma de dispersión acuosa. La cantidad del compuesto de fórmula I presente en la solución
10 celulósica a partir de la cual se ha de producir la celulosa regenerada ignifugada es preferiblemente del 5% al 35%, calculado sobre el peso de la materia celulósica inicial, por ejemplo la α -celulosa, o, de preferencia, del 10% al 25% de su peso. En todos los casos
15 puede resultar ventajoso agregar estabilizadores de la dispersión convencionales y/o agentes de dispersión al medio celulósico, para conseguir una distribución homogénea del compuesto en la solución celulósica.

Aparte de los compuestos de fórmula I, a la solución celulósica pueden añadirse también otros compuestos ignífugos, por
20 ejemplo los productos de reacción de un cloruro de fósforo-nitrilo con glicoles, por ejemplo neopentilglicol u otros glicoles, según figura en la primera publicación de la solicitud de Patente alemana No. 2.316.959, o ciclodifosfazanos o tionociclodifosfacinas, según
25 figuran en la primera publicación de la solicitud de Patente alema-

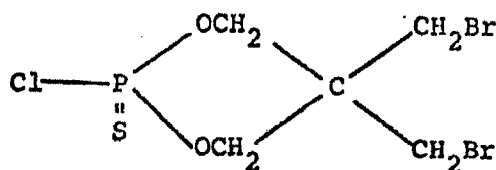
na No. 2.451.802. Al utilizar tales agentes ignífugos adicionales, la cantidad utilizada de los mismos puede llegar hasta un 90% en peso del total del agente ignífero presente en la solución celulósica. En cuanto a los productos de reacción de un cloruro fósforo-nitrilo con un glicol, o de las ciclodifosfacinas y tionociclodifosfacinas, estos agentes igníferos auxiliares constituyen preferiblemente un 10% a un 70%, de mayor preferencia un 15% a un 60% del peso total del agente ignífero presente en la solución.

La producción de la celulosa regenerada a partir de su solución se efectúa de manera convencional, forzando la solución a través de orificios finos en un baño de precipitación y produciendo de este modo filamentos o láminas. Aparte de su resistencia a la llama, la celulosa regenerada ignifugada preparada de este modo posee sus propiedades normales, técnicamente importantes, que quedan solo ligerísimamente afectadas por la presencia del agente ignífero incorporado.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, las materias de fibras naturales se revisten con un licor que contiene el compuesto de fórmula I. De este modo, la materia se trata directamente con el compuesto de fórmula I. En cuanto a los géneros mixtos de materias sintéticas y/o semi-sintéticas y de materias orgánicas de fibras naturales, por ejemplo géneros mixtos de poliéster-algodón, conviene efectuar el tratamiento ignífero de modo que se traten independientemente, primeramente las materias orgánicas sintéticas o semi-sintéticas de acuerdo con el procedimiento de la pre-

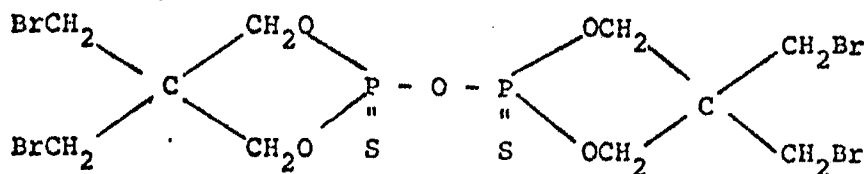
E J E M P L O 1

A una solución de 338,8 partes de cloruro de tiofosforilo en 3.000 partes de benceno se añaden, a 20°C, 314,4 partes de piridina y luego, a 20° - 35°C, por espacio de 30 minutos, 523,9 partes de 2,2-bis(bromometil)-1,3-propanodiol. La mezcla se agita a 50°C durante 24 horas, luego se enfría a 20°C y se filtra. Después de evaporar el filtrado en vacío, se obtienen 743 partes de 2-cloro-2-tio-5,5-bis(bromometil)-1,3,2-dioxafosforinano impuro que corresponde a la fórmula



Después de la recristalización de tetracloruro de carbono, se obtiene un producto más puro con un punto de fusión de 106° - 108°C.

A una solución de 71,7 partes del intermediario arriba indicado en 136 partes de tetrahidrofurano se añaden 16,3 partes de piridina y 1,8 parte de agua. Se agita la mezcla a la temperatura de reflujo durante 4 horas. Una vez terminada la reacción, la mezcla se enfría a 20°C y se le añaden 300 partes de acetato de etilo. Seguidamente se lava la mezcla con agua y, después de la concentración de la fase orgánica, se obtienen 38 partes del compuesto de fórmula



en forma cristalina con un punto de fusión de 190° - 192°. La cristalización de benceno proporciona un producto más puro con un punto de fusión de 198° - 199°C.

5 El citado compuesto es nuevo y forma parte de la presente invención.

EJEMPLOS 2 a 18

Los compuestos indicados en la siguiente Tabla han sido producidos de manera análoga a la descrita en el Ejemplo 1.

Ejemplo	Estructura	Punto de fusión (°C)
2		174-175°
3		228-229°

Ejemplo	Estructura	Punto de fusión (°C)
4	$\left(\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ClCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	199-200°
5	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	134-136°
6	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	139-140°
7	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	139-141°
8	$\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{n-C}_4\text{H}_9 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	-(líquido)
9	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	240-242°
10	$\left(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	187-188°
11	$\left(\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} - \text{CH} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	228° con descomposición
12	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CHO} \\ \quad \quad \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{array} \begin{array}{c} \text{P} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_2 \text{O}$	106-108°

Todos los compuestos indicados, salvo el compuesto del Ejemplo 3, son nuevos y, por lo tanto, forman parte de la presente invención.

5 En cuanto a la producción de los compuestos que figuran en los Ejemplo 2, 17 y 18, como materia de partida se utiliza cloruro de fosforilo, mientras que para los compuestos indicados en los demás Ejemplos se utiliza cloruro de tiofosforilo. En muchos casos, no es necesario utilizar piridina y benceno para la producción de los intermediarios 2-cloro-2-oxi o tio-1,3,2-dioxafosforinano
10 sustituidos. Para la producción del producto final a partir de los intermediarios antes mencionados, puede utilizarse, en algunos casos, un exceso de piridina en lugar de un disolvente, tal como tetrafurano, según se indica en el Ejemplo 1.

15 El modo de aislamiento de un producto de reacción de la mezcla de reacción depende de la solubilidad y del estado de agregación del compuesto particular. Si el compuesto precipita durante la reacción, éste puede recogerse por filtración y lavarse con agua. Sin embargo, si el compuesto queda disuelto en el líquido de reacción, conviene precipitarlo del mismo mediante la adición de un diluyente,
20 tal como agua. En el caso de un producto que permanece normalmente en estado líquido, tal como los compuestos que figuran en los Ejemplos 8 y 14, conviene generalmente filtrarlo de la mezcla de reacción, concentrar el filtrado en vacío, disolver el residuo en éter dietílico, lavar la solución etérea con agua, eliminar el disolvente de éter
25 mediante evaporación en vacío y destilar el residuo aceitoso a apro-

ximadamente 50°C y a una presión inferior a 0,1 mm de Hg, con el fin de eliminar las impurezas volátiles.

Al igual que mediante hidrólisis de los apropiados 2-cloro-2-oxi sustituidos en la posición 5,5 o los tio-1,3,2-dioxafosforinano apropiados, los compuestos indicados en los Ejemplos 11 y 18 pueden obtenerse asimismo mediante bromación de los compuestos que figuran en los Ejemplos 10 y 17, respectivamente.

EJEMPLO DE APLICACION 1

Se prepara una dispersión acuosa al 22% del compuesto del Ejemplo 3 de manera siguiente:

Se molturan, durante 3 horas, 50 partes del compuesto que figura en el Ejemplo 3 junto con 12,5 partes de un agente de dispersión a base de naftalenosulfonato de sodio y 137,5 partes de agua, a 1.500 revoluciones por minuto, en presencia de 200 partes de bolas de cuarcita, y con enfriamiento con hielo durante el procedimiento de molturación, para obtener un polvo fino. Después de eliminar las bolas de cuarcita mediante filtración, se obtienen 180 partes de una dispersión que contiene un 22% del compuesto.

16,4 partes de dicha dispersión acuosa al 22% se introducen, con agitación, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa, preparada a partir de 18 partes de α -celulosa. La solución se pasa por orificios según los procedimientos de hilatura convencionales, en un baño de precipitación que contiene, por litro, 125 g de

ácido sulfúrico, 240 g de sulfato de sodio anhidro y 12 g de sulfato de cinc anhidro. Las fibras resultantes se lavan a fondo con agua y se transforman en géneros de punto que se someten seguidamente a un ensayo ignífugo de Fenimore and Martin, descrito en
5 Modern Plastics, noviembre 1966, que involucra la determinación del límite de oxígeno (LOI). La comparación de los resultados obtenidos con aquellos de una celulosa regenerada sin tratar indica la propiedad ignífuga conferida mediante la incorporación del compuesto del Ejemplo 3.

10 De modo similar, los compuestos que figuran en los Ejemplos 1, 2, 4 a 7, 9 a 13 y 15 a 18 pueden utilizarse para la ignifugación de celulosa regenerada.

EJEMPLO DE APLICACION 2

15 Se introducen, agitando, 3,6 partes del compuesto del Ejemplo 8 en 200 partes de una solución de xantato de celulosa preparada a partir de 18 partes de α -celulosa. Tanto la preparación, como el ensayo ignífugo de la celulosa resistente a la llama se efectúa según descrito en el Ejemplo de aplicación 1.

EJEMPLO DE APLICACION 3

20 8,2 partes de la dispersión acuosa al 22% del compuesto que figura en el Ejemplo 3 (producido según descrito en el Ejemplo de aplicación 1) y 9 partes de una dispersión acuosa al 22% de 2,4-dianilino-2,4-dioxo-1,3-ciclodifosfazano se introducen sucesivamente, con

agitación, en 200 partes de una solución de xantato de celulosa preparada a partir de 18 partes de α -celulosa. Tanto la producción, como el ensayo de la celulosa resistente a la llama se efectúa según descrito en el Ejemplo de aplicación 1.

EJEMPLO DE APLICACION 4

5

Se mezclan a fondo 3 partes del compuesto que figura en el Ejemplo 2 con 100 partes de polvo de polipropileno (Propateno IM 20; obtenible de Imperial Chemical Industries) en un aparato agitador, y luego se transforma la mezcla en láminas en un "roller seat" durante 5 minutos a 165° - 175°C. Después de la conminución, la lámina se comprime a 220°C a una presión de 1,5 atmósferas durante un minuto y medio y a 30 atmósferas durante otro minuto y medio. Las láminas han sido ensayados según los métodos DIN 53438 y LOI.

10

15

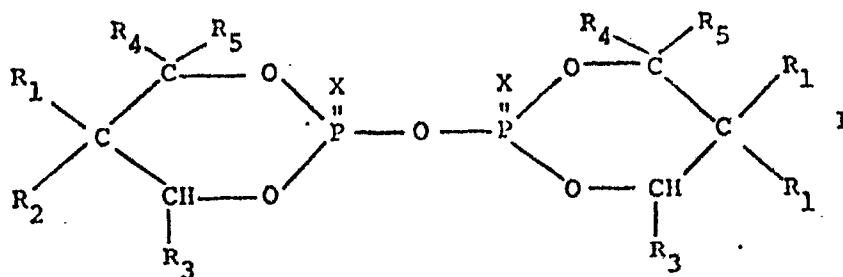
En resumen la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

20

1º. Un procedimiento para la producción de celulosa regenerada antiinflamable, caracterizado por el hecho de que a una solución de celulosa, la cual está presente en forma del xantogenato o en for-

ma del complejo de hidróxido de cobre tetraamino, se agrega un compuesto de fórmula I,



en la que cada X significa, independientemente la una de la otra,

5

oxígeno o azufre,

cada R_1 significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , clorometilo, bromometilo o fenilo,

10

cada R_2 significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , clorometilo o bromometilo,

15

o R_1 y R_2 , junto con el átomo de carbono con el que están enlazadas, completan independientemente, en cada ciclo dioxafosforinano, un ciclo ciclohexano, ciclohexeno o 3,4-dibromociclohexano,

cada una de R_3 y R_5 significa, independientemente la una de la otra, hidrógeno o alquilo C_1-C_4 , y

cada R_4 significa, independientemente la una de la otra,
hidrógeno o metilo,

con el requisito de que

- 5 (i) en cada ciclo dioxafosforinano por lo menos uno
de los símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tenga un
significado diferente de hidrógeno,
- (ii) cuando, en un ciclo dioxafosforinano, cada una
de R_1 y R_2 significa, independientemente la
una de la otra, clorometilo o bromometilo, o
10 cuando R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono
con el que están enlazadas completan un ciclo,
en tal caso cada uno de los símbolos R_3 , R_4 y
 R_5 en el mismo ciclo dioxafosforinano signifi-
que hidrógeno, y
- 15 (iii) cuando, en un ciclo dioxafosforinano, la X si-
gnifica oxígeno, en tal caso cada una de R_1 y
 R_2 signifique, independientemente la una de la
otra, clorometilo o bromometilo, o, R_1 y R_2 jun-
to con el átomo de carbono con el que están enla-
20 zadas completen un ciclo.

y a continuación se hidroliza la solución en un baño ácido.

2º. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CELULOSA REGENERADA ANTIINFLAMABLE.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintisiete páginas mecanografiadas.

Madrid, 28 de Julio de 1.975
BERNARDO UNGRIA

P.P.

