

443281

Int. Cl.:	C07F

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PRODUCTOS DE REACCION FOSFOROSOS A BASE DE AMIDOFOSFATOS Y AMINOTRIACINAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

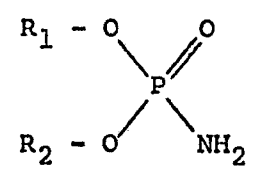
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son productos de reaccion fosforosos hechos de

- a) 2 a 6 moles de un amidofosfato de la formula

5.



(1)

en la que

$R_1$  y  $R_2$ , independientemente uno de otro, representan cada uno alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halogenalquilo o alqueno con 2 a 4 átomos de carbono o bien

5.

$R_1$  y  $R_2$ , juntos, representan alquileo con 2 a 5 átomos de carbono, y preferentemente con 2 a 4 átomos de carbono,

- 10.
- b) 1 mol de una 1,3,5-triacina sustituida por 2 grupos amínicos primarios a lo menos,
  - c) 2 a 12 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído y
  - d) 0 a 6 moles de un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono.

15.

Para ellos se han hecho reaccionar los componentes a), b) y c) todos a la vez, o bien primeramente a) con c) y luego con b), o bien primeramente b) con c) y luego con a), o bien primeramente b) con c), luego con a) y a continuación una vez más con c).

20.

De preferencia, el producto de reacción fosforoso está estructurado a base de 2 a 6, y en particular 4 a 6, moles del componente a), 1 mol del componente b), 2 a 6 moles del componente c) y 0 a 5 moles del componente d).

- Otros productos de reacción igualmente preferidos están hechos de 2 a 5 moles del componente a), 1 mol del componente b), 2 a 6, y preferentemente 2 a 5, moles del componente c) y 0 a 5, preferentemente 0 a 3, moles del componente d).
- 5.

- Los radicales  $R_1$  y  $R_2$  de la fórmula (1) pueden ser distintos entre sí o, de preferencia, iguales. También es posible que los productos de reacción contengan radicales de más de un compuesto de la fórmula (1). Es decir, los compuestos de reacción fosforosos pueden estar estructurados a base de compuestos de la fórmula (1) distintos entre sí.  $R_1$  y  $R_2$  pueden representar, por ejemplo, 2-cloroetilo, 2,3-dicloropropilo, 2,3-dibromopropilo o alilo, pero sobre todo n-butilo, butilo secundario, metilo, preferentemente isopropilo y en particular etilo.
- 10.
- 15.

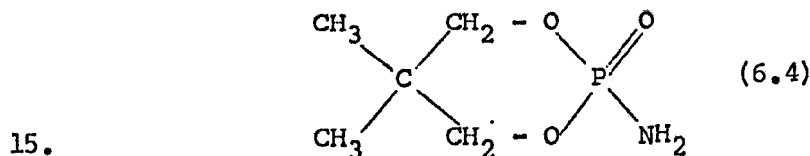
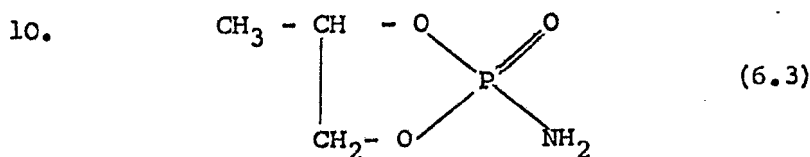
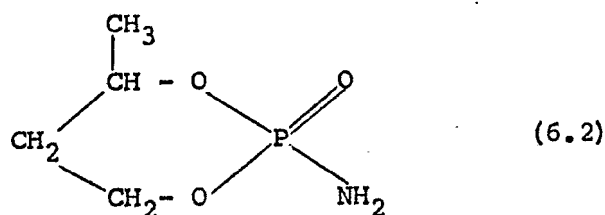
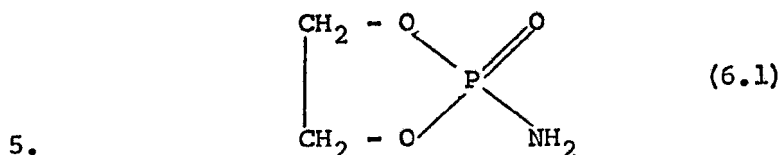
- Juntos,  $R_1$  y  $R_2$  pueden significar además alquileo no ramificado o, de preferencia, ramificado, como, por ejemplo, etileno, n-propileno, 1-metil-n-propileno o, en particular, 2,2-dimetil-propileno.
- 20.

Sin embargo,  $R_1$  y  $R_2$  significan preferentemente radicales alquílicos con 1 a 4, y en particular 1 a 3, átomos de carbono.

- En consecuencia, los amidofosfatos preferidos como componente a) corresponden a la fórmula
- 25.



Como ejemplos de compuestos específicos para el componente a) cabe señalar los compuestos de las fórmulas



además del O,O'-amido-fosfato de di-isopropilo y en particular de dietilo.

20. Como componente b) o respectivamente como 1,3,5-triacinas entran en cuenta, por ejemplo, la acetoguanamina, la formoguanamina, la benzoguanamina o, en particular, la melamina.

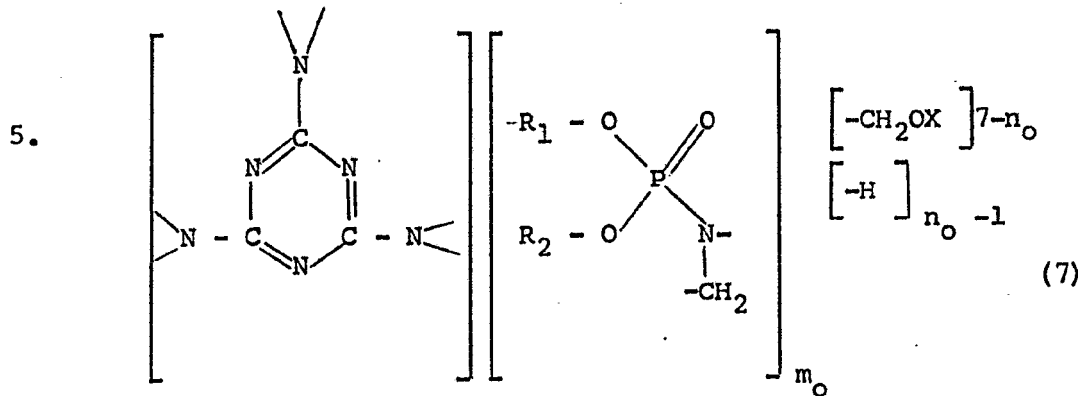
25. En el caso del componente c) se trata en primer termino del formaldehido en sí, pero también de un agente donator de formaldehido, como, por ejemplo, el paraformaldehído.

De preferencia no se procede a emplear conjuntamente el componente d). Sin embargo, en ocasiones son deseables productos cuyos grupos metilólicos todavía libres estén eterificados. En calidad de componente de eterificación d) entran en cuenta en este caso, por ejemplo, el n-butanol, el n-propanol, el isobutanol, sobre todo el etanol o en particular el metanol.

Los productos de reacción fosforosos de este invento no muestran por lo regular estructura homogénea, sino la mayoría de las veces porciones diversas de productos de mayor y menor condensación. El peso molecular medio de los productos de reacción se halla normalmente entre 400 y 3.000, y sobre todo entre 1.000 y 3.000.

Como ya se ha dicho antes, los productos de reacción fosforosos pueden haber sido obtenidos por reacción de los diversos componentes en diversos órdenes de sucesión. No obstante, se prefieren los productos en los que los componentes b) y c) se han hecho reaccionar antes entre sí, o sea los productos que se han obtenido del componente a) y una 1,3,5-aminotriacina substituída a lo menos por 2 grupos amínicos primarios, ya metilolada, particularmente una melamina metilolada con 5 a 6 grupos metilólicos. Los productos preferidos obtenidos de este modo pueden hallarse también en forma remetilolada y eventualmente reeterificada, en cuyo caso se introducen en la remetilolación de 3 a 6 moles de formaldehído por mol de componente a).

Los productos de reaccion fosforosos preferidos corresponden verosímilmente a la fórmula



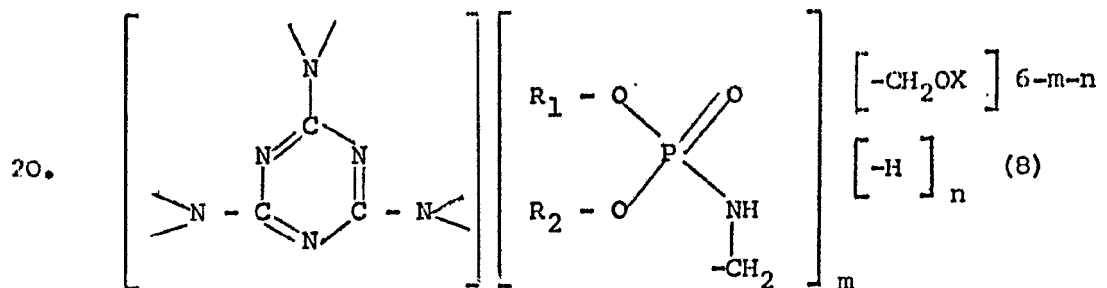
10. en la que

$R_1$  y  $R_2$  tienen el mismo significado que antes,

$X$  significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

$m_0$  significa un número entero por valor de 2 a 6 y

15.  $n_0$  significa un número entero por valor de 1 a 7, y sobre todo a la fórmula



en la que

25.  $R_1$ ,  $R_2$  y  $X$  tienen el mismo significado que antes,

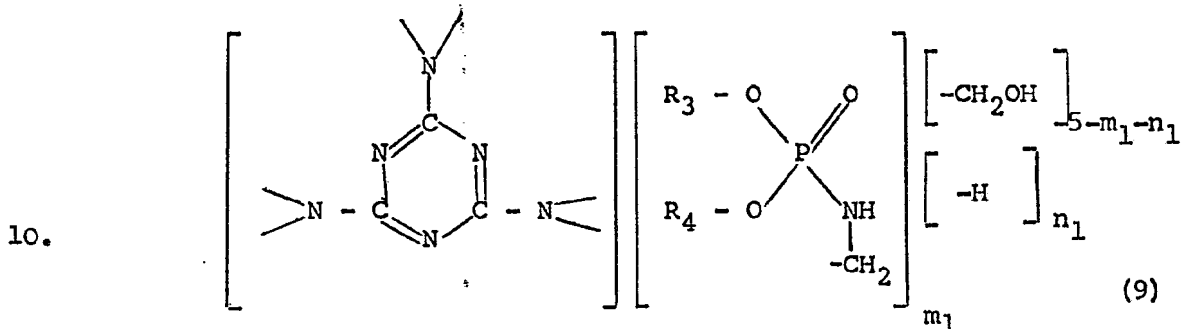
$m$  significa un número entero por valor de

2 a 6, y particularmente de 4 a 6, y

$\underline{n}$  significa a lo sumo  $6-m$ , o sea que es cero o un número entero por valor de 1 a 4 según el valor de  $\underline{m}$ .

Tienen además interés especial los productos de

5. reacción fosforosos de la fórmula presunta.

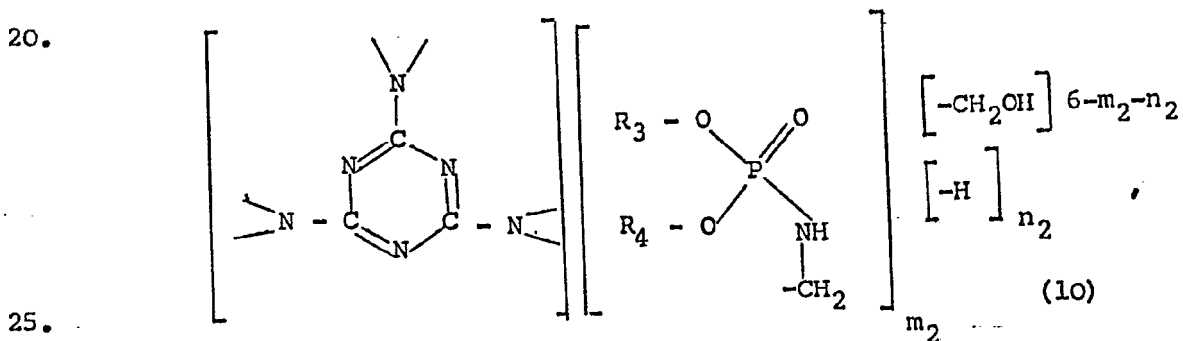


en la que

$\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  representan cada uno alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

15.  $m_1$  significa un número entero por valor de 2 a 5 y  
 $n_1$  significa a lo sumo  $5-m_1$ , o sea que es 0, 1, 2 ó 3 según el valor de  $m_1$ .

Muy apropiados son sin embargo los productos de reacción fosforosos de la fórmula presunta

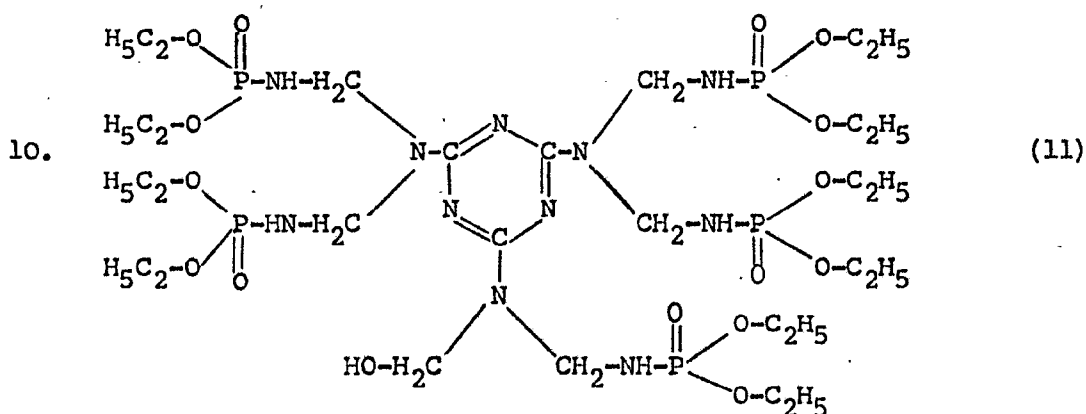


en la que

- $R_3$  y  $R_4$  tienen el mismo significado que antes,  
 $m_2$  significa un número entero por valor de 4 a 6 y  
 $n_2$  significa a lo sumo  $6-m_2$ , o sea que es 0, 1  
ó 2 según el valor de  $m_2$ .

5:

Se ha revelado sumamente ventajoso el producto de reacción fosforoso de la fórmula presunta



15.

Los radicales de dialquilamidofosfato en las fórmulas (7) a (11) están ligados por un átomo de metilencarbono, que procede del formaldehído, a un átomo de nitrógeno de la aminotriacina. Los radicales  $-CH_2-O$

20.

están ligados por el átomo de carbono o bien a un átomo de nitrógeno del radical triacínico, o bien al átomo de nitrógeno de un radical de dialquilamidofosfato. Los radicales X están ligados exclusivamente a átomos de oxígeno de grupos  $-CH_2-O$ , mientras que los átomos de hidrógeno están ligados a un átomo de nitrógeno del

25.

radical triacínico o de un radical de dialquilamido-

fosfato.

5. Según el valor que tienen  $m_0$  y  $n_0$  en la fórmula (7), se trata de productos de reacción con 2 a 6 radicales de amidofosfato y 0 a 6 grupos metilólicos, que eventualmente pueden estar eterificados totalmente o en parte.

Lo mismo cabe decir de las fórmulas (8), (9) y (10) con los índices  $\underline{m}$ ,  $\underline{m}_1$ ,  $\underline{m}_2$ ,  $\underline{n}$ ,  $\underline{n}_1$  y  $\underline{n}_2$ .

10. Los productos de reacción fosforosos conformes a este invento pueden prepararse por métodos usuales, ya de sí conocidos. De conveniencia se procede haciendo reaccionar entre los componentes a), b) y c) a temperaturas de 70 a 180°C. Para ello se hacen reaccionar, o bien los tres componentes al mismo tiempo entre sí, en el método llamado "de crisol único", o bien primeramente el componente a) con el componente c) y a continuación con el componente b), o de preferencia primeramente b) con c), y a continuación con a),
15. o primeramente b) con c), luego con a) y a continuación una vez mas con c) En ocasiones pueden eterificarse al final con el componente d) grupos metilólicos todavía libres.

20. Por 1 mol del componente b) se incluyen aquí de 2 a 6 moles del componente a), de 2 a 12 moles
- 25.
-

- del componente c) y de 0 a 6 moles del componente d). En una modalidad preferida de realización, se incluyen por mol del componente b) de 2 a 6, y preferentemente de 4 a 6, moles del componente a), de 2 a 6 moles del componente c) y de 0 a 5 moles del componente d). En otra modalidad de realización, igualmente preferida, se incluyen por mol del componente b) de 2 a 5 moles del componente a), de 2 a 6, preferentemente de 3 a 5, moles del componente c) y de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3, moles del componente d). La reacción del compuesto metilólico del componente a) con el componente no metilolado b) o, de preferencia, del compuesto metilólico del componente b) con el componente no metilolado a) se realiza convenientemente en medio anhidro.
- 5.
- 10.
15. Eventualmente los productos de reacción fosforosos pueden también remetilolarse todavía al final.
20. Antes, y/o de preferencia después, de la remetilolación puede también eterificarse todavía con un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono.
25. Las metilolaciones, o sea la metilolación de uno de los componentes a) o b) o la remetilolación, se efectúan con ventaja a temperaturas hasta 150° C, preferentemente de 50 a 100° C. En ocasiones esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador básico, y para ello entran en cuenta lo mismo las bases

fuertes, como el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, que las bases débiles, como el acetato sódico, el carbonato de magnesio o el óxido de magnesio.

5. Mediante la determinación del formaldehído combinado puede establecerse el grado de la metilolación.

10. Los productos de reacción fosforosos eterificados se obtienen por eterificación total o parcial de los grupos metilólicos con un alcohol alifático monovalente que contenga 4 átomos a lo sumo de carbono, en presencia de un ácido.

15. La preparación adecuada de los productos de reacción fosforosos se logra convenientemente por condensación de un compuesto de la fórmula (1) con una 1,3,5-triacina que contenga a lo menos 2 grupos amínicos primarios, con tal de que un grupo  $H_2N$  a lo menos de uno de estos dos componentes de partida esté metilolado, con calentamiento y de preferencia en medio anhidro (por ejemplo, en presencia de un disolvente orgánico que forme con el agua un azeótropo, como el benceno, el tolueno o el xileno). La temperatura para la reacción es de 70 a 180° C, y preferentemente de 70 a 140° C.

20. El agua formada durante la reacción se puede excluir total o sólo parcialmente de la mezcla reaccional, por ejemplo mediante destilación. En la exclusión sólo parcial del agua, puede abreviarse el tiempo de reacción,

25.

---

- con lo que normalmente se forman menos porciones de peso molecular alto de producto de condensación. Porciones demasiado grandes de productos de condensación de peso molecular alto pueden resultar perjudiciales para el tacto de los materiales de fibra aprestados con estos productos. Aunque el agua no se haya excluido por completo, la reacción se desarrolla en forma prácticamente cuantitativa, pero se reprime considerablemente la formación de productos de condensación de peso molecular demasiado alto.
- 5.
- 10.
- Por otra parte, es también posible efectuar la condensación en la fusión, sin empleo de disolvente. Para ello se añade, por ejemplo, a la fusión del amido-fosfato el derivado de melamina. La temperatura para la condensación es entonces de preferencia de 90 a 120° C y el período de condensación de 60 a 5 minutos, y en particular de 30 a 10 minutos.
- 15.
- Los productos de condensación así preparados, conformes al invento, son solubles en frío en el agua. Para mejor manipulación, inmediatamente antes de su aplicación como ignífugos se los puede disolver en agua, si es preciso, y ajustar a pH de 5 a 8, por ejemplo con fosfato sódico terciario.
- 20.
- Los productos preferidos que se han indicado para la síntesis de los productos de reacción fosforosos de este invento se incluyen correspondientemente también durante la preparación.
- 25.

Estos productos de reacción fosforosos son aptos sobre todo como ignífugos eficaces y permanentes para los materiales de fibra celulósicos.

- La celulosa o la porción celulósica del
5. material de fibra procede, por ejemplo, del lino, la seda artificial, la viscosilla o, en particular, el algodón. Además de las fibras puras de celulosa, entran en cuenta también las mezclas de fibras, como poliéster-celulosa o poliamida-celulosa. En el caso de materiales
10. de fibra se trata, por ejemplo, de madera, papel o, preferentemente, de géneros textiles en cualquier fase de elaboración, como filamentos, hilos, bobinas, vellón, géneros de punto, tejidos o prendas acabadas.

- El invento se refiere por lo tanto también
15. a un procedimiento para la ignifugación de materiales de fibra celulósicos en el cual se aplica a estos materiales una preparación acuosa que contiene a lo menos un producto de reacción fosforoso de la composición que se ha indicado, se secan los materiales y se los somete
20. a un tratamiento a temperatura elevada.

- El pH de las preparaciones acuosas que contienen los productos de reacción fosforosos es con ventaja inferior a 7,5, y particularmente inferior a 5. Para lograr este pH se añaden a las preparaciones ácidos
25. minerales, como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico o, de preferencia, ácido fosfórico. En lugar
-

- de los propios ácidos, y particular del ácido clorhídrico, pueden emplearse también compuestos de los que por hidrólisis se formen en agua fácilmente, o sea aún sin calentamiento, los ácidos respectivos. A título de
5. ejemplos cabe citar aquí el tricloruro de fósforo, el pentacloruro de fósforo, el oxiclорuro de fósforo, el cloruro de tionilo, el cloruro de sulfurilo, el cloruro de acetilo y el cloruro de cloroacetilo. Estos compuestos dan en la hidrólisis productos de escisión exclusivamente
10. ácidos; por ejemplo, ácido fosfórico y ácido clorhídrico. Puede sin embargo ser ventajoso incluir, en lugar de uno de los ácidos fuertes mencionados, las mezclas de ácidos correspondientes a los productos de hidrólisis de los compuestos que acaban de citarse.
15. Para acelerar el endurecimiento las preparaciones pueden contener también los llamados catalizadores ácidos latentes, como, por ejemplo, cloruro de amonio, dihidro-ortofosfato amónico, cloruro de magnesio, nitrato de zinc y otros, en especial el clorhidrato de 2-amino-
20. -2-metil-1-propanol.
- Además de los productos de reacción fosforosos y de los aditivos necesarios para ajustar el índice de pH, las preparaciones para la ignifugación pueden contener otras materias todavía.
25. Una adición de precondensados aminoplásticos es sumamente ventajosa para lograr un apresto ignífugo resistente al lavado.
-

Los precondensados aminoplásticos son normalmente productos de adición de formaldehído a compuestos de nitrógeno metilolables. En calidad de compuestos de nitrógeno metilolables cabe reseñar:

5. Las 1,3,5-aminotriacinas, como las melaminas N-sustituídas (por ejemplo, N-butilmelamina y N-trihalogenmetilmelaminas), triazonas y asimismo guanaminas (por ejemplo, benzoguanaminas, acetoguanaminas o también diguanaminas).
  10. Entran además en cuenta: la cianamida, la acrilamida, la alquil- o aril-urea y las alquil- y aril-tioureas, las alquilen-ureas o -diureas (por ejemplo, urea, tiourea, uronas, etilenurea, propilenurea y acetilendiurea) o en particular la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 y sus derivados, como la 4,5-dihidroxiimidazolidona-2 substituída en posición 4 del grupo hidroxílico con el radical  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ . Se emplean con preferencia los compuestos metilólicos de una urea, de una etilenurea o, en particular, de la melamina. Productos
  15. valiosos son proporcionados en general por los productos de la máxima metilolación posible, pero también los proporcionan productos de metilolación baja, como las metilolmelaminas eterificadas o no eterificadas (por ejemplo, di- o tri-metilolmelamina) o sus éteres respectivos. En
  20. calidad de precondensados aminoplásticos son aptos tanto
  25. los aminoplastos precondensados predominantemente monomole-
-



- El contenido de las preparaciones acuosas en productos de reacción fosforosos se mide convenientemente de modo que al material en tratamiento se aplique de 10 a 28 %. Para ello hay que considerar que los materiales textiles de celulosa natural o regenerada corrientes en el comercio pueden tomar entre 50 y 120 % de una preparación acuosa.
- 5.

- La cantidad de aditivo que se necesita para ajustar el pH a menos de 7,5 depende del índice de pH que se elija y de la naturaleza del aditivo, por cuanto no puede bajarse en todo caso de cierto mínimo. Cierta exceso por encima de este mínimo es por lo general recomendable. Los excesos grandes no ofrecen ventaja ninguna e incluso pueden revelarse perjudiciales.
- 10.

- Si se añade todavía a la preparación un suavizador del tacto del tipo indicado, es ventajoso efectuarlo en cantidades pequeñas (por ejemplo, de 1 a 10 %) respecto a la cantidad del producto de reacción fosforoso.
- 15.

- Las preparaciones se aplican entonces a los materiales de fibra celulósicos, lo cual puede realizarse de manera ya de sí conocida. De preferencia se actúa con género en piezas y se impregnan éstas en un fular de tipo corriente que se ha cargado con la preparación a la temperatura del ambiente.
- 20.

- El material de fibra así impregnado debe luego secarse, lo cual se realiza convenientemente a
- 25.
-

- temperaturas hasta 100° C. Luego se le somete a un tratamiento térmico seco a temperaturas por encima de 100° C (por ejemplo, entre 130 y 200° C y preferentemente entre 150 y 180° C), cuya duración puede ser tanto más breve
5. cuanto más alta sea la temperatura. Esta duración del calentamiento es, por ejemplo, de 2 a 6 minutos a temperaturas de 150 a 180° C. Como en esta operación se escinden en los productos de reacción fosforosos los radicales de metilol y de éter metilólico, se origina aquí agua o
10. un alcohol. Se ha demostrado que estos productos de escisión volátiles han de ser apartados constantemente del material, para que la acción deseada se produzca en toda la extensión. De acuerdo con ello hay que elegir los dispositivos en los que se realiza el tratamiento térmico.
15. Tienen buena aptitud los equipos en los que, al paso que se mantiene la temperatura prescrita, se aporta continuamente aire fresco y se excluye el aire cargado con las materias volátiles que se van originando.

- Dispositivos de esta índole (por ejemplo,
20. los llamados turbofijadores o fijadores de boquillas) son ya conocidos.

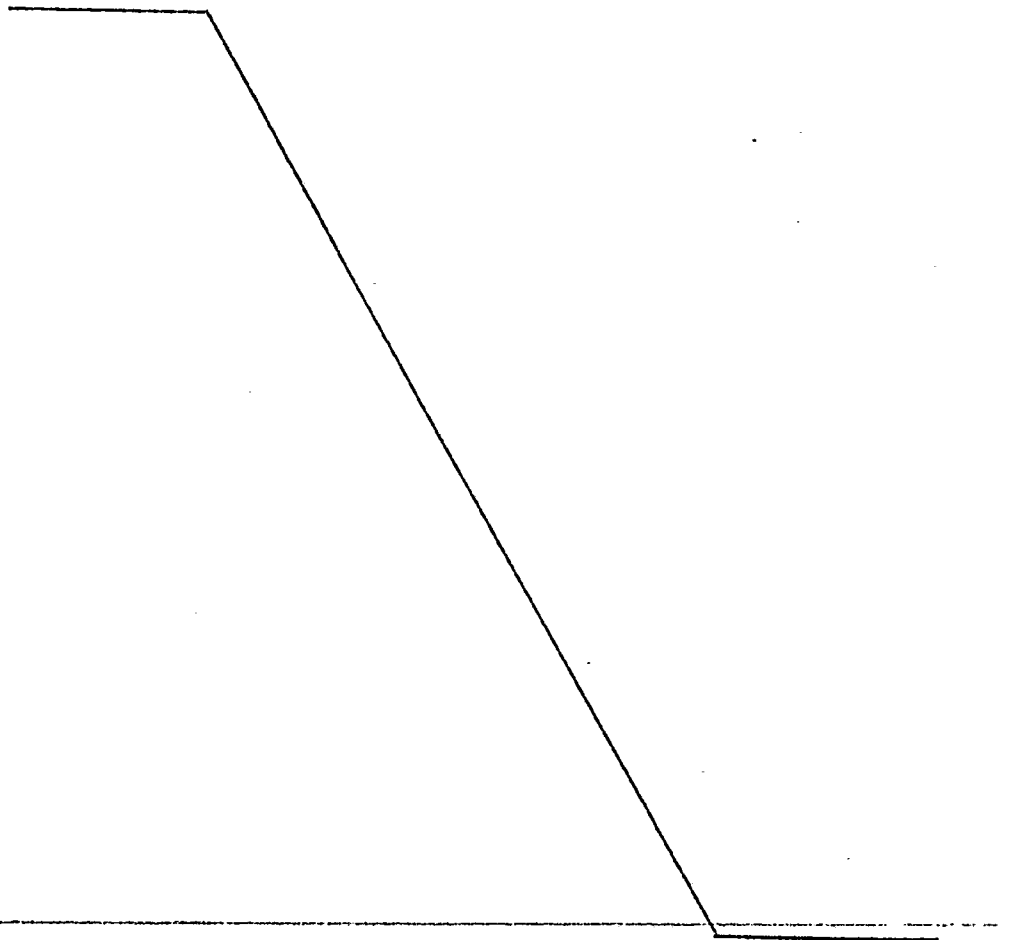
- Un lavado final con un agente aceptor de ácido, de preferencia con solución acuosa de carbonato sódico, por ejemplo a temperatura desde 40° C hasta la
25. de ebullición y durante 3 a 10 minutos, es conveniente cuando el medio reaccional es fuertemente ácido.

Como ya se ha indicado, por el procedimiento aquí expuesto pueden obtenerse aprestos ignífugos que se conservan en gran medida aún después de múltiples lavados o limpiezas químicas y que no ocasionan ninguna merma insoportable de las propiedades mecánicas textiles, como, por ejemplo, el tacto del material tratado. El ángulo de arrugamiento en seco del material así aprestado en forma ignífuga y resistente al lavado en ebullición resulta incluso mejorado.

5.

10.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes y las partes son unidades de peso.



Ejemplo 1

- Se calientan a temperatura de ebullición 61,2 partes de hexametilmelamina (0,2 moles) y 153 partes de O,O'-dietilamidofosfato (1 mol), así como
5. 250 partes de benceno. Al cabo de 4 horas de ebullición se destila azeotrópicamente la cantidad calculada de 18 partes de agua. La temperatura de ebullición es de 76° C al principio y de 81° C al final de la reacción. Se enfría luego hasta 20° C y se filtra para separar las
10. porciones de condensación más alta, insolubles en el benceno. Se obtienen 21 partes de polvo blanco, insoluble en el benceno.

- Evaporando la solución bencénica bajo presión reducida se obtienen 174 partes de un producto muy viscoso, que se disuelve en frío tanto en agua como en tricloroetileno. La resolución del producto por cromatografía de permeación de gel (GPC) da la composición siguiente:
- 15.

- un 35 % de producto de condensación de peso molecular  
~1000
20. un 25 % de producto de condensación de peso molecular  
~1400
- un 30 % de producto de condensación de peso molecular  
>2000
- un 5 % de O,O'-dietilamidofosfato y
25. un 5 % de benceno.

Para mejor manejo, se prepara a partir del producto muy viscoso una solución acuosa al 80 % (contenido de P: 12,9 %).

Ejemplo 2

Se actúa como en el Ejemplo 1, pero reemplazando el benceno por la misma cantidad de xileno (mezcla de isómeros).

5. Se obtiene en el curso de 35 minutos la cantidad calculada de agua, 18 partes. La temperatura de ebullición es al principio de 104° C y al final de la reacción de 127° C. A continuación se enfría hasta 20° C y se filtra para separar las porciones de condensación

10. más alta, insolubles en el xileno. Se obtienen 12,7 partes de polvo blanco insoluble en xileno.

Se destila bajo presión reducida la solución xilénica. Resultan 179 partes de un producto muy viscoso, que es soluble tanto en agua como en tricloroetileno.

15. La resolución del producto por medio de GPC da la composición siguiente:

un 20 % de producto de condensación de peso molecular  
~1000

20. un 20 % de producto de condensación de peso molecular  
~1400

un 40 % de producto de condensación de peso molecular  
>2000

un 5 % de O,O'-dietilamidofosfato y

un 15 % de mezcla de xilenos.

25. Para mejor manejo, a base del producto muy viscoso se prepara una solución acuosa al 80 % (contenido de P: 12,3 %).

---

Ejemplo 3

Se calientan a temperatura de ebullición 76,5 partes de hexametilolmelamina (0,25 moles) y 153 partes de O,O'-dietilamidofosfato (1 mol), así como 175 partes de xileno (mezcla de isómeros). Al cabo de 15 minutos de ebullición se obtiene la cantidad calculada de agua, 18 partes, que se separa por destilación azeotrópica. La temperatura de ebullición es de 97° C al principio y de 116° C al final de la reacción. Luego se enfría hasta 20° C y se filtra para separar las porciones de condensación más alta, insolubles en el xileno. Se obtienen 11 partes de un condensado muy viscoso, insoluble en xileno.

Se evapora bajo presión reducida la solución xilénica y se obtienen 177 partes de un producto insoluble en agua, incoloro y muy viscoso.

La resolución del producto por medio de GPC revela la composición siguiente:

un 12 % de producto de condensación de peso molecular ~1000  
un 85 % de producto de condensación de peso molecular > 2000  
un 1 % de O,O'-dimetilamidofosfato y  
un 2 % de mezcla de xilenos.

Para mejor manejo, a partir del producto muy viscoso se prepara una solución acuosa al 80 % (contenido de P: 11,3 %).

Ejemplo 4

Se calientan a temperatura de ebullición 102 partes de hexametilolmelamina (0,33 moles) y 153 partes de O,O'-dietilamidofosfato (1 mol), así como

5. 130 partes de xileno (mezcla de isómeros). Al cabo de 12 minutos de ebullición se obtiene la cantidad calculada de agua, 18 partes, que se separa por destilación aceotrópica. La temperatura de ebullición es de 99° C al principio y de 109° C al final de la reacción. Luego

10. se enfría hasta 20° C y se filtra para separar las porciones de condensación más alta, insolubles en el xileno. Se obtienen 29,5 partes de una resina quebradiza, insoluble en xileno.

Se evapora la solución xilénica bajo presión reducida y se obtienen 194 partes de un producto insoluble en agua, incoloro y muy viscoso.

15.

La resolución del producto por medio de GPC manifiesta la composición siguiente:

un 12 % de producto de condensación de peso molecular

20. ~1000

un 87 % de producto de condensación de peso molecular >2000 y

un 1 % de O,O'-dietilamidofosfato.

Para mejor manejo, a base del producto muy viscoso se prepara una solución acuosa al 80 % (contenido de P: 11,0 %).

25.

Ejemplo 5

Se calientan a temperatura de ebullición 51,0 partes de hexametilolmelamina (0,166 moles) y 153 partes de O,O'-dietilamidofosfato (1 mol), así como 170 partes de tolueno. Se obtiene al cabo de 45 minutos de ebullición la cantidad calculada de agua, de 18 partes, la cual se separa por destilación aceotrópica. La temperatura de ebullición es de 96° C al principio y de 111° C al final de la reacción. Luego se enfría hasta 20° C y se filtra para separar las porciones de condensación más alta, insolubles en el tolueno. Se obtienen 5 partes de un polvo blanco insoluble en el tolueno.

Se evapora bajo presión reducida la solución toluénica y se obtienen 176 partes de un producto insoluble en agua, incoloro y muy viscoso.

La resolución del producto por medio de GPC manifiesta la composición siguiente:

- un 3 % de producto de condensación de peso molecular ~750
- un 54 % de producto de condensación de peso molecular ~1000
- un 40 % de un producto de condensación de peso molecular >2000
- un 1 % de O,O'-dietilamidofosfato y
- un 2 % de tolueno.

Para mayor manejo, del producto, muy viscoso, se prepara una solución acuosa al 80 % (contenido de P:

13,7 %).

Ejemplo 6

- Se disuelven en 41,6 partes de una solución acuosa de formaldehído al 36 % (0,5 moles) 93 partes del producto de condensación muy viscoso descrito en el
5. Ejemplo 5 (lo que corresponde a 0,528 moles de dietilamidofosfato incluido) y se metilola a 60° C durante 4 horas. Por adición de un total de 2 partes de una solución acuosa de hidróxido sódico al 30 % se mantiene el pH a 8-9. Después de enfriar hasta 20° C, el contenido
10. de formaldehído libre es de 7,3 partes (0,23 moles). Esto corresponde a un 50 % aproximadamente de remetilolación o respectivamente a la introducción de unos 3 grupos metilólicos adicionales por mol de producto de condensación. Rendimiento: 136 partes de producto acuoso de
15. baja viscosidad, que presenta 74 % de contenido activo (contenido de P: 11,0 %).

- Una parte del producto de baja viscosidad es descargada del agua bajo presión reducida y resuelta por medio de GPC, de lo que resulta la composición siguiente:
- 20.

- un 3 % de producto de condensación de peso molecular ~500
- un 55 % de producto de condensación de peso molecular ~1000
25. un 39 % de producto de condensación de peso molecular > 2000
- un 2 % de O,O'-dietilamidofosfato y
- 
- un 1 % de tolueno.

Ejemplo 7

- Se calientan en ebullición, con agitación rápida, 255 partes de hexametilmelamina (0,083 moles) y 76,5 partes de O,O'-dietilamidofosfato (0,5 moles) en
5. 170 partes de tolueno. Al cabo de 70 minutos de ebullición se obtiene la cantidad calculada de agua, de 9 partes, que se excluye por destilación azeotrópica. La temperatura de ebullición es de 102° C al principio y de 108° C al final de la reacción. Luego se separa el
10. tolueno por destilación bajo presión reducida. Se obtienen 93 partes de un producto viscoso e incoloro.

- Después de la adición de 20,83 partes de una solución acuosa de formaldehído al 36 % (0,25 moles), se calienta este producto de la reacción a 60° C y se
15. metilola a esta temperatura durante 3 horas. Por adición de un total de 2,5 partes de una solución acuosa de hidróxido sódico al 30 % se mantiene el pH a 8,5 - 9,5. Después del enfriamiento hasta 20° C, el contenido de formaldehído libre es de 1,77 partes (0,06 moles). Esto
20. corresponde a una remetilolación del 75 % aproximadamente o bien a la introducción de unos 2,25 grupos metilólicos adicionales por mol del producto de condensación. Rendimiento: 116 g de producto acuoso de baja viscosidad, que presenta 86,5 % de contenido activo (contenido de P:
25. 12,9 %). Después de la resolución por medio de GPC, el producto manifiesta la composición siguiente:

- un 3 % de producto de condensación de peso molecular  
~750
- un 52 % de producto de condensación de peso molecular  
~1000
- 5. un 42 % de producto de condensación de peso molecular  
>2000
- un 1 % de O,O'-dietilamidofosfato y
- un 2 % de tolueno.

Ejemplo 8

10. Se calientan a temperatura de ebullición 61,2 partes de hexametilmelamina (0,2 moles) y 153 partes de O,O'-dietilamidofosfato (1 mol), así como 200 partes de xileno (mezcla de isómeros). Al cabo de 10 minutos de ebullición se destilan aceotrópicamente a 104-110° C 9 partes de agua, lo que corresponde al 50 % de la cantidad calculada en teoría. Se enfría hasta 20° C y se excluye el xileno a 60-70° C bajo presión reducida.

20. Se obtienen 190 partes de un producto insoluble en agua y muy viscoso, que después de resolución por medio de GPC muestra la composición siguiente:
- un 35 % de producto de condensación de peso molecular  
~1000
  - un 20 % de producto de condensación de peso molecular  
~1400
  - 25. un 35 % de producto de condensación de peso molecular  
>2000
-

un 5 % de O,O'-dietilamidofosfato y  
un 5 % de mezcla de xilenos.

5. Para mejor manejo, del producto, muy viscoso, se prepara una solución acuosa al 80 %, que se regula a pH 7 con fosfato sódico terciario y se filtra para separar las porciones de condensación más alta, insolubles. (Contenido de P: 13,0 %).

#### Ejemplo 9

10. Se calientan a 100° C 153 partes de dietilamidofosfato (1 mol) y a la fusión límpida, de baja viscosidad, se añaden a continuación 61,2 partes de hexametilolmelamina (0,2 moles), con lo que la temperatura descende por breve tiempo a 85° C, para remontarse hasta 110° C en el curso de 2 a 3 minutos. Se condensa
15. luego a 110° C durante 15 minutos, de lo que se origina gradualmente un producto límpido de baja viscosidad. A continuación se enfría hasta 40° C y se filtra para separar de los vestigios de porciones no disueltas el producto de la condensación.
20. Se obtienen 210 partes de un condensado soluble en agua, incoloro, de viscosidad mediana y casi límpido (contenido de P: 14,5 %), que una vez resuelto por GPC muestra la composición siguiente:

- un 1 % de producto de condensación de peso molecular ~500
- un 9 % de producto de condensación de peso molecular ~750
- 5. un 13 % de producto de condensación de peso molecular ~1000
- un 57 % de producto de condensación de peso molecular > 2000 y
- un 20 % de O,O'-dietilamidofosfato.

10.

Ejemplo 10

Se calientan a temperatura de ebullición 61,2 partes de hexametilmelamina (0,2 moles) y 181 partes de O,O'-diisopropilamidofosfato (1 mol), así como 250 partes de xileno (mezcla de isómeros). Al cabo de 1 1/2 horas de ebullición se destila azeotrópicamente la cantidad calculada de agua, de 18 partes. La temperatura de ebullición es de 108° C al principio y de 132° C al final de la reacción.

20. Después de excluir el xileno bajo presión reducida, se obtienen 180 partes de un producto de baja viscosidad, soluble en agua. La resolución del producto por medio de GPC revela la composición siguiente:

- un 6 % de producto de condensación de peso molecular ~700
  - 25. un 14 % de producto de condensación de peso molecular ~1000
-

un 72 % de producto de condensación de peso molecular  
>2000

un 4 % de O,O'-diisopropilamidofosfato y

un 4 % de mezcla de xilenos.

5. Para mejor manejo, del producto, muy viscoso, se prepara una solución acuosa al 80 % (contenido de P: 13,5 %).

#### Ejemplo 11

Se calientan a temperatura de ebullición

10. 51,2 partes de hexametilmelamina (0,166 moles) y 153 partes de O,O'-diethylamidofosfato (1 mol), así como 290 partes de tolueno. Al cabo de una hora de ebullición se destila azeotrópicamente la cantidad calculada de agua, 18 partes. La temperatura de ebullición es de 130° C al principio y de 148° C al final de la reacción.
15. Después de excluir el tolueno bajo presión reducida, se obtienen 188 partes de un producto de condensación viscoso e incoloro.

20. Después de añadirle 41 partes de una solución acuosa de formaldehído al 36,5 % (0,5 moles), se calienta a 60° C este producto de condensación y se le metilola a esta temperatura durante 3 horas. Por adición de un total de 3 partes de solución acuosa de hidróxido sódico al 30 % se mantiene el pH a 8,5 - 9,5. Después del enfriamiento
25. hasta 20° C, el contenido de formaldehído libre es de 1,80 partes (alrededor de 0,06 moles), lo que corresponde

5. a una remetilolación del 88 % aproximadamente o bien a la introducción de unos 2,6 grupos metilólicos adicionales por mol del producto de condensación. Después de evaporar la solución reaccional bajo presión reducida, se obtienen 198 g de producto remetilolado, incoloro y viscoso.

10. Se disuelve en 130 partes de metanol el producto remetilolado y se eterifica a 75° C durante 4 horas, mientras se mantiene el pH entre 2,7 y 3,0 por introducción de gas clorhídrico. A continuación se neutraliza a pH 7,5 por adición de carbonato sódico anhidro y se filtra la mezcla reaccional para separar las porciones de condensación más alta, insolubles, y las sales inorgánicas. Se obtienen 10 partes de un polvo blanco insoluble en metanol.

15. Después de evaporar el filtrado metanólico se obtienen 208 g de un producto de condensación metilolado y eterificado, insoluble en agua, espeso e incoloro (contenido de P: 14,7 %).

20. La resolución del producto por medio de GPC revela la composición siguiente:

un 16 % de producto de condensación de peso molecular  
~500  
un 9 % de producto de condensación de peso molecular  
25. ~700  
un 25 % de producto de condensación de peso molecular  
~1000

~~un 37 % de producto de condensación de peso molecular~~

>2000

un 6,5 % de O,O'-dietilamidofosfato y  
un 6,5 % de metanol y tolueno.

Ejemplo 12

5. Se calientan a temperatura de ebullición 30,7 partes de hexametilolmelamina (0,1 mol) y 82,5 partes de 2,2-dimetilciclopropil-O,O'-amidofosfato (véase la fórmula 6.4) (0,5 moles), así como 286 partes de xileno (mezcla de isómeros). Después de 1/2 hora de ebullición, destila aceotrópicamente la cantidad calculada de agua, 9 partes de agua. La temperatura de ebullición es de 105° C al principio y de 130° C al final de la reacción. Se enfría luego hasta 20° C y se filtra para separar las porciones de condensación más alta,
- 10.
15. insolubles en xileno. Se obtienen 5 partes de polvo blanco insoluble en xileno.

Se evapora bajo presión reducida la solución xilénica y se obtienen 93 partes de un producto amorfo, blanco, que se disuelve en frío en agua.

20. La resolución del producto por medio de GPC muestra la composición siguiente:
- un 22 % de producto de condensación de peso molecular  
~400
- un 9 % de producto de condensación de peso molecular  
~600
25. un 6 % de producto de condensación de peso molecular

un 7 % de producto de condensación de peso molecular 1000 y

un 56 % de producto de condensación de peso molecular 2000.

5. Para mejor manejo, del producto amorfo se prepara una solución acuosa al 80 % (contenido de P: 13,0 %).

### Ejemplo 13

10. Se fulardea con los baños acuosos A y B de la Tabla I que sigue un tejido de algodón. La absorción de líquido es de 80 %. Se seca a 80° C durante 30 minutos y a continuación se endurece a 160° C durante 4 1/2 minutos. Se lava una parte del tejido durante 5 minutos y a 95° en una solución que contiene por litro de agua 4 g de carbonato sódico anhidro y 1 g de un producto de adición de 1 mol de 4-nonilfenol y 9 moles de óxido de etileno, se enjuaga y se seca.

15. Otra parte de este tejido se lava a 95° C durante 30 minutos, por 20 veces, en una solución que contiene por litro de agua 2 g de carbonato sódico anhidro y 5 g de jabón.

20. Luego se ensayan las diversas piezas de tejido para comprobar su resistencia a la llama (prueba vertical según DIN 53906). Los resultados de estos ensayos están también compendiados en la Tabla I que sigue.

25.

Tabla I

	sin tratamiento	tratado con los baños	
		A	B
5.	<u>Componentes, en g/litro de baño</u>		
	Producto según el Ejemplo 1	290	290
	Di-trimetilolmelamina	120	
10.	Eter dimetílico de trimetilolmelamina		178
	Clorhidrato de 2-amino-2- -metil-1-propanol	40	40
	pH del baño	5,8	5,3
15.	Grado de fijación, en %	62	75
	<u>Resistencia a la llama</u>		
	BZ = tiempo de combustión en segundos		
20.	EL = longitud de desgarro en centímetros		
	después del lavado final		
	BZ	arde	0
	EL		12,5
	después de 20 lavados		
	BZ	arde	0
25.	EL		12,5
	Tacto*) después del lavado final	0	1/2
			2 1/4

- \*) Escala de tacto:      0 inalterado  
                             1 una pizca más rígido que 0  
                             2 algo más rígido que 0  
                             3 rígido  
                             4 muy rígido

5.

Se logran también resultados semejantes con el producto según el Ejemplo 2.

Ejemplo 14

10.

De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 13 se ignifuga con los baños A a E y ensaya un tejido de algodón. Los resultados están compendiados en la Tabla II que sigue.

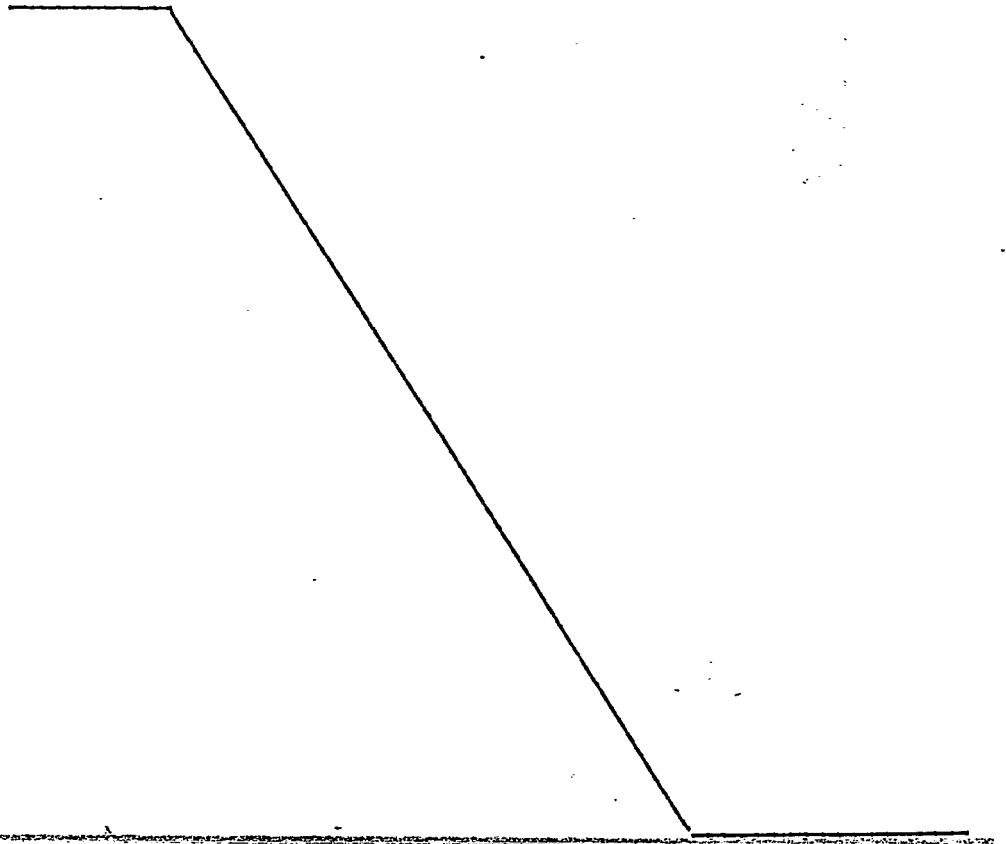


TABLA II

Componentes en g/litro de baño	Sin tratamiento	Tratado con los baños				
		A	B	C	D	E
Producto según el Ejemplo 3		310	340	228	284	243
Producto según el Ejemplo 4		40	40	40	40	40
Producto según el Ejemplo 5		2	2	2	2	2
Producto según el Ejemplo 6		120	120	120	60	120
Producto según el Ejemplo 7		20	20	20	20	20
Clorhidrato de 2-amino-2-metil-1-propanol		3,9	5,9	6,9	6,1	6,6
Producto de la reacción de 1 mol de 4-nitrofenol y 9 moles de óxido de etileno (25%)		97	87	67	66	72
Di-trimetilolmelamina						
Producto de reacción de éter pentametilico de hexametilolmelamina-ácido esteárico-alcohol amida						
pH del baño						
Grado de fijación, en %						
Resistencia a la llama						
BZ = tiempo de combustión, en seg.						
EL = longitud de desarrollo, en cm.						
después del lavado final	BZ	0	0	0	0	0
	EL	11	10,5	12	13	11,5
después de 20 lavados	BZ	0	0	0	0	0
	EL	11,5	11,5	12	15,5	11,5
después de 40 lavados	BZ	0	0	-	0	0
	EL	12,5	12	-	13,5	12,5
Tacto <sup>¶</sup> ) después del lavado final <sup>¶</sup> )Vease la Tabla I)		3	3	1/2	1/2	1

Se logran también resultados semejantes con los productos según los Ejemplos 8 ó 9

Ejemplo 15

De manera análoga a la descrita en el Ejemplo 13 se apresta ignífugamente con los baños A a D y ensaya un tejido de algodón. Los resultados están compendiados en la Tabla III que sigue.

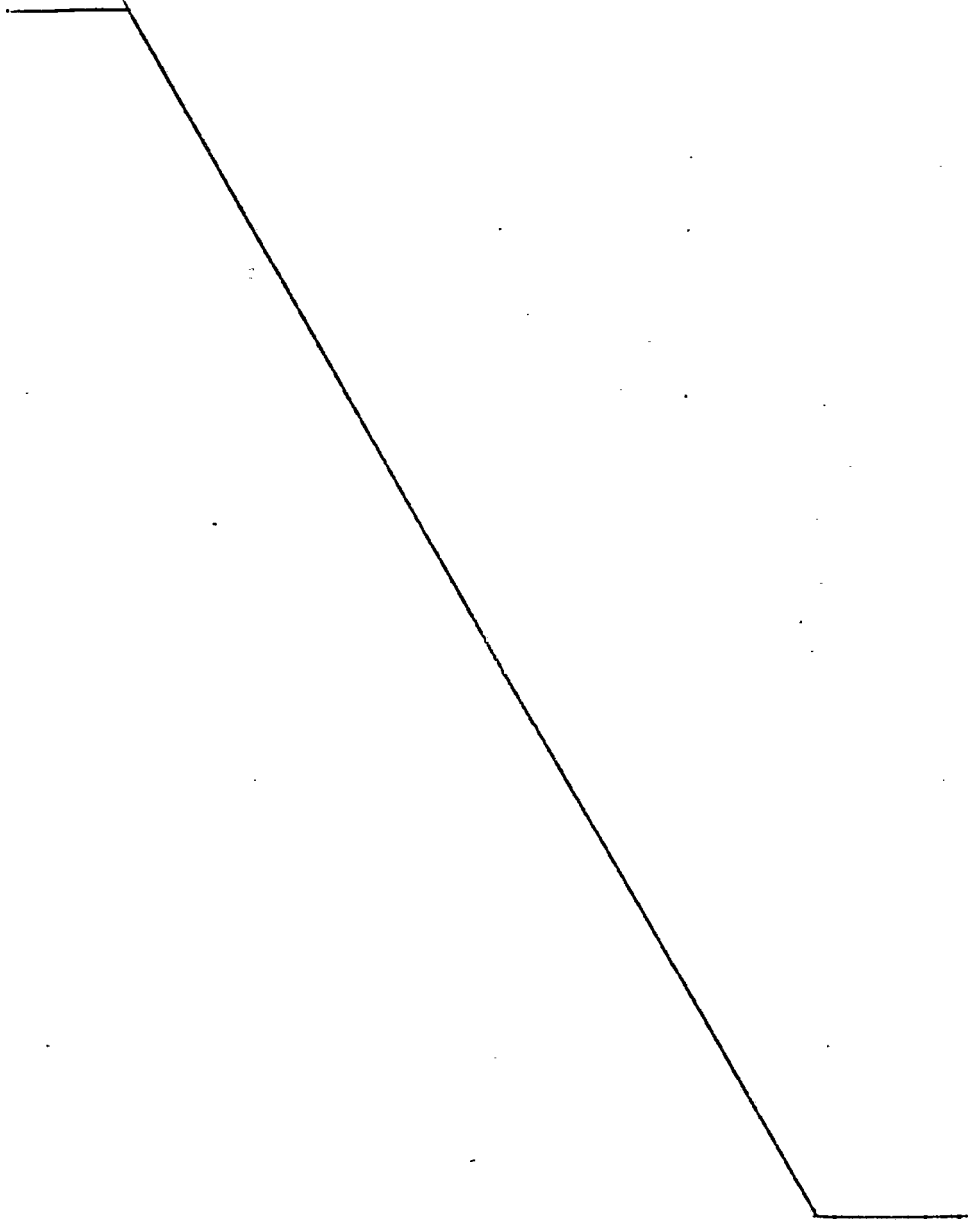


TABLA III

	Sin tratamiento	Tratado con los baños			
		A	B	C	D
<u>Componentes en g/litro de baño</u>					
Producto según el Ejemplo 10		324	-	-	-
Producto según el Ejemplo 11		-	298	298	-
Producto según el Ejemplo 12		-	-	-	377
Di-trimetilolmelamina		180	120	60	180
Clorhidrato de 2-amino-2-metil-1-propanol		40	40	40	40
Producto de reacción de éter pentametilico de hexametilolmelamina-ácido esteárico-alcanolamida		20	20	20	20
pH del baño		6,1	6,7	5,5	5,5
Grado de fijación, en %		87	67	62	72
<u>Resistencia a la llama</u>					
BZ = tiempo de combustión, en seg.			0	0	0
EL = longitud de desgarrro, en cm			9	10	10
después del lavado final	BZ		0	0	0
	EL		10,5	11	11
después de 20 lavados	BZ		0	0	0
	EL		10,5	11,5	11,5
después de 40 lavados	BZ		0	0	0
	EL		11	11,5	12
Tacto <sup>⊗</sup> ) después del lavado final	0	3	2 1/4	2 1/4	2 3/4
⊗) (véase la Tabla I)					

N O T A

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas 16311/74 del 9.12.74 y 1716/75 del 12.2.75.

1. Procedimiento para la preparación de productos de reacción fosforosos a base de amidofosfatos y aminotriazinas, caracterizado por hacerse reaccionar entre si a temperaturas de 70 a 180° C:
5. a) 2 a 6 moles de un O,O'-dialquilamidofosfato de la fórmula
10. 
$$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{-O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{R}_2\text{-O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$$
- en la que
15. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, representan cada uno alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, halogenalquilo de 2 a 4 átomos de carbono o alqueno de 2 a 4 átomos de carbono o bien, juntos, representan alqueno de 2 a 4 átomos de
20. carbono, con
- b) 1 mol de una 1,3,5-triazina substituída a lo menos por dos grupos amínicos primarios y
- c) 2 a 12 moles de formaldehído o de un agente donador de formaldehído,
25. y a continuación
- c) eterificarse todavía con 0 a 6 moles de un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar los componentes a), b) y c) todos a la vez, o bien primeramente los componentes a) con c) y a continuación con b), o bien
5. b) primeramente con c) y a continuación con a), o bien primeramente b) con c), luego con a) y a continuación una vez más con c).
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí a temperaturas de 70 a 180° C 2 a 6 moles, preferentemente 4 a 6 moles, del componente a), 1 mol del componente
10. b) y 2 a 6 moles del componente c), haciendo reaccionar los componentes a), b) y c) todos al mismo tiempo o primeramente los componentes a) con c) y a continuación con b), o bien b) primeramente con c) y a continuación con a),
15. y por eterificarse todavía a continuación con 0 a 5 moles del componente d).
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí 2 a 5 moles
20. del componente a), 1 mol del componente b) y 2 a 6 moles, preferentemente 3 a 5 moles, del componente c) y a continuación eterificarse todavía con 0 a 5 moles, preferentemente 0 a 3 moles, del componente d).



propil-0,0'-amidofosfato, di-isopropil-0,0'-amidofosfato o dietil-0,0'-amidofosfato.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por incluirse como componente
5. b) la melamina.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por hacerse reaccionar primeramente b) con c) y a continuación con a).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por hacerse reaccionar el componente a) con una 1,3,5-aminotriacina metilolada, substituída a lo menos por dos grupos amínicos primarios.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por incluirse una melamina metilolada con
15. 5 a 6 grupos metilólicos.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por efectuarse a temperatura de 70 a 140° C la reacción de los componentes a) con b) y con c).
20. 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por efectuarse en medio anhidro la reacción.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un disolvente que forme con el agua un azeótropo.
5. 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de benceno, de tolueno o de xileno.
16. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado en que la reacción se efectúa en fusión.
10. 17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado en que la reacción se efectúa a temperatura de 90 a 120° C.
15. 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí 4 a 6 moles del componente a), 1 mol del componente b), 4 a 6 moles del componente c) y 0 a 3 moles del componente d).
20. 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por remetilolarse todavía al final con formaldehído o con un agente donador de formaldehído el producto de reacción fosforoso y eventualmente eterificársele con un alcohol de 1 a 4 átomos de carbono.

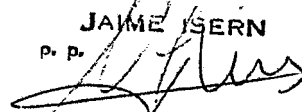
20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado por incluirse como componente d) etanol o metanol.
5. 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí 2 a 5 moles del componente a), 1 mol de una 1,3,5-aminotriacina metilolada, substituída a lo menos por dos grupos amínicos primarios y luego eventualmente 3 a 6 moles del componente c) y a continuación eterificarse con 0 a 5 moles del componente d) el producto de la reacción.
10. 22. Procedimiento para la preparación de productos de reacción fosforosos a base de amidofosfatos y aminotriacinas.
15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 45 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 6 de Diciembre de 1975.

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA