

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 850**

51 Int. Cl.:
C01B 25/40 (2006.01)
C09K 21/04 (2006.01)
D06M 11/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09004860 .4**
96 Fecha de presentación: **02.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2112123**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de retardadores de la llama y su uso en materiales textiles**

30 Prioridad:
25.04.2008 DE 102008021027

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
**BK GIULINI GMBH (100.0%)
GIULINISTR. 2
67065 LUDWIGSHAFEN, DE**

72 Inventor/es:
**STAFFEL, THOMAS;
THAUERN, HENRIKE y
SCHMITT, MICHAEL**

74 Agente/Representante:
LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 389 850 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de retardadores de la llama y su uso en materiales textiles

5 Esta invención se refiere a materiales textiles, que presentan una ininflamabilidad mejorada. En particular esta invención se refiere a un compuesto disuelto en agua que contiene nitrógeno y fósforo que es especialmente muy adecuado para este fin de aplicación y que se produce según un procedimiento especial.

10 La combustión de materiales textiles es un fenómeno que se produce con frecuencia, por ejemplo en viviendas, en las que hay alfombras, muebles o materiales textiles domésticos. Pero también la ropa, especialmente de bomberos, niños o también personal de cocina, está expuesta con mucha frecuencia al peligro del fuego. En muchos procedimientos industriales desempeñan un papel muy importante los materiales textiles que deben acabarse de manera ignífuga.

15 En la lucha contra un material textil que ya ha empezado a arder existen algunas posibilidades para evitar un incendio adicional; puede extinguirse simplemente con agua o con arena o también con una manta o con los denominados extintores de polvo, en los que con frecuencia hay hidrogenocarbonato de sodio bajo presión de dióxido de carbono. El mecanismo de extinción consiste en este caso en apagar la llama mediante el dióxido de carbono que se libera, que se forma mediante la degradación térmica del hidrogenocarbonato de sodio. El efecto de retardo de la llama mediante retardadores de la llama que contienen fósforo se genera principalmente mediante la disociación del nitrógeno y del agua en la fase condensada. A este respecto el nitrógeno actúa inhibiendo la llama manteniendo alejado el oxígeno, mientras que el agua enfría el entorno. Las pinturas intumescentes, que contienen poli(fosfato de amonio) en polvo, actúan principalmente mediante la formación de una espuma aislante frente al calor.

25 En la lucha contra un denominado *wildfire* o incendio forestal, deben pulverizarse desde aviones *slurries* o suspensiones acuosas que contienen fosfato de amonio. Por regla general, los poli(fosfatos de amonio) no son solubles en agua y por tanto deben suspenderse en agentes de suspensión. En el documento US 6.846.437 (Vandersall) se describe una disolución de este tipo. La disolución de poli(fosfato de amonio) que se utiliza en este caso procede de la producción de abonos durante la disgregación del fosfato bruto con ácido. A este respecto se obtiene una disolución de ácido ortofosfórico con del 68 al 74% en peso de P_2O_5 . Esta disolución ácida se neutraliza con amoníaco gaseoso a presiones y temperaturas elevadas. A este respecto, el compuesto así producido contiene especies de orto, piro, tripoli, tetrapolifosfato y algunas especies de fosfato cíclicas y de cadena larga. Con el tiempo y a temperaturas correspondientes se despolimerizan las especies más condensadas. Las disoluciones disponibles comercialmente contienen del 34 al 37% en peso de P_2O_5 . Las disoluciones con concentraciones de P_2O_5 superiores no son estables. Estas disoluciones tienen en la industria de los abonos con frecuencia denominaciones tales como 10-34-0 o 11-37-0; en estos números se reflejan los contenidos en nitrógeno, P_2O_5 y K_2O . En circunstancias normales, estas disoluciones también pueden despolimerizarse de nuevo, sobre todo a temperaturas elevadas y tiempos de permanencia largos y se vuelven a este respecto de nuevo insolubles en agua, de modo que los contenidos de esta disolución son absolutamente variables. En la tabla 1 están contenidas las composiciones características de tales disoluciones. Puede observarse claramente, que el porcentaje principal, la denominada fracción de P1 a P3, asciende en valores absolutos a más del 80%, lo que corresponde a un contenido en P_2O_5 de aproximadamente el 34% en peso. Por el contrario, el contenido en fracción de P4 a P50 es casi de cero. Además, estas disoluciones contienen con mucha frecuencia impurezas, tales como sulfato de diamonio o metales alcalinos en función del fosfato bruto utilizado. Sin embargo, una desventaja muy importante radica en la fuerte corrosividad de una disolución de este tipo, que sólo puede reducirse mediante diferentes aditivos. Sólo con ayuda de estos aditivos puede suministrarse una disolución de este tipo para su propia determinación como suspensión para la extinción de fuego en la lucha contra los incendios forestales.

50 Estas disoluciones de poli(fosfato de amonio) no son adecuada para tratar materiales textiles con las mismas y acabarlos de manera ignífuga, puesto que pueden dañar las fibras textiles debido a su carácter ácido, tienen valores de pH en torno a 6, y hacen con ello que los materiales textiles tratados con las mismas sean rígidos y pesados, y condicionan con ello sus malas propiedades de uso y procesabilidad.

55 Ya se han usado diferentes compuestos y composiciones para el tratamiento de materiales textiles o fibras textiles, para hacerlos ininflamables.

60 Muchos de estos compuestos contienen bromo, pero hay también compuestos que contienen nitrógeno y fósforo. A modo de ejemplo se mencionan en este punto decabromodifenil éteres, hexabromociclododecano, pero también compuestos de fosfonato oligoméricos o poliméricos libres de halógenos o ácido carboxifosfínico o ésteres de aminofosfonato. En el documento US 5.750.603 (Asrar) se describe un ácido carboxifosfínico de este tipo, el denominado "CEPPA", un ácido 2-carboxietil(fenil)-fosfínico como aditivo libre de halógenos para el acabado ignífugo de fibras de poliamida. En el documento US 4.404.313 se describen compuestos inhibidores de la llama y que impiden la combustión sin llama para alfombras y reversos de moqueta. Estos compuestos se componen de ésteres de aminofosfonato, en este caso preferiblemente el N,N-bis(2-hidroxiethyl)aminoetilfosfonato de dietilo, conocido con el nombre comercial "Fyrol.RTM6 de la empresa Stauffer Chemical Company.

En el documento JP 200463131 se describe una composición, que contiene una disolución acuosa de fosfato de amonio, que además de ortofosfatos también contiene sales poliméricas, ésteres de ácido fosfórico y una emulsión acuosa de resina. Esta composición se utiliza como agente de recubrimiento para alfombras y cortinas.

Sin embargo, los compuestos descritos anteriormente tienen desventajas para el acabado ignífugo mediante impregnación en fase acuosa de materiales textiles. Una desventaja muy importante es su escasa solubilidad en agua. Esta escasa solubilidad en agua está condicionada por la existencia de fracciones de P1 a P3 de cadena corta.

Tabla 1

Tipo	Disolución de poli(fosfato de amonio) 10-34-00	Disolución de poli(fosfato de amonio) 11-37-00
	%	%
P1	40,6	39,2
P2	39,7	43,3
P3	13,2	10,7
P4-P10	0,7	1,6
P11-P50	0,4	5,1
> P50	5,3	0,1
P. cicl.	0	0
Suma	100	100

En la patente US3653821 se da a conocer un procedimiento para la producción de disoluciones de poli(fosfato de amonio), en el que puede controlarse la longitud de la cadena de polifosfato mediante la temperatura de reacción. Con este procedimiento se producen poli(fosfatos de amonio), que presentan cadenas de entre P = 10 y P = 400.

En la descripción de la patente US3537814 se da a conocer un procedimiento para la producción de disoluciones de poli(fosfato de amonio), en el que se utiliza H₃PO₄ en una concentración de P₂O₅ muy alta (83,1%).

Por tanto, se planteaba el objetivo de encontrar disoluciones de poli(fosfato de amonio) solubles en agua y producir las mismas también de manera dirigida, puesto que sólo estos compuestos solubles serían adecuados para la impregnación de materiales textiles, sobre todo tendrían la concentración P₂O₅ elevada necesaria.

Sorprendentemente se encontró que, a temperaturas reducidas y mediante la neutralización de disoluciones de poli(ácido fosfórico) con amoníaco, se forman disoluciones de poli(fosfato de amonio) que en el caso de un grado de condensación de desde 4 hasta 50 son en su mayoría muy solubles en agua. Estas disoluciones de poli(fosfato de amonio) forman también a concentraciones elevadas disoluciones estables, realmente acuosas, y son muy adecuadas para la impregnación eficaz de materiales textiles. Para la invención es esencial el porcentaje elevado de fracciones de fosfato de P4 a P50, es decir aquéllas que presentan un grado de condensación mayor. Las concentraciones de las demás fracciones son menores, es decir no son superiores a como máximo el 40% en peso, preferiblemente inferiores al 20% en peso.

Tabla 2 Composición de la disolución de poli(fosfato de amonio) según la invención

Tipo	% de disolución de poli(fosfato de amonio)	% de poli(ácido fosfórico)
P1	3,6	2,7
P2	7,6	6,4
P3	9,6	8,2
P4-P10	50,9	55,0
P11-P50	28,3	27,6
> P50	0	0
P. cicl.	0	0
Suma	100,0	100

El uso de estas disoluciones en el acabo ignífugo de materiales textiles produce resultados sorprendentemente buenos, tanto en el caso de fibras naturales como en el caso de fibras poliméricas. El material textil tratado con las mismas presenta sobre todo un tacto blando que casi no varía. Esto condiciona también buenas propiedades de uso de las prendas de ropa producidas con el mismo o una buena procesabilidad de los materiales textiles, por ejemplo en la fabricación de tapicerías de coches o de muebles.

La invención se refiere también al uso de materiales textiles tales como: tejidos, géneros de punto por trama, géneros de punto, mallas y velos basados en fibras naturales tales como: fibras vegetales, fibras celulósicas, fibras de proteínas vegetales, fibras de papel, fibras de caucho y fibras de alginato, así como fibras animales tales como lana y pelo y basados en fibras químicas tales como: fibras de polimerización, fibras de policondensación y fibras de poliadición. El procedimiento y el uso según la invención se definen más detalladamente mediante las reivindicaciones siguientes. El procedimiento para la producción de disoluciones acuosas de poli(fosfato de amonio)

consiste en que un poli(ácido fosfórico) altamente concentrado de composición $(\text{HPO}_3)_n$ con $n =$ de 1 a 50 y con porcentajes de P1 a P3 de hasta el 20% en peso y con porcentajes de P4 a P50 de desde el 70 hasta el 90% en peso se mezcla o bien con una disolución acuosa de amoníaco a del 10 al 30% en peso o bien con gas amoniacal hasta como máximo 60°C hasta alcanzar el intervalo de valores de pH de desde 6,5 hasta 7,5, la disolución así obtenida se enfría hasta temperatura ambiente, de modo que resulta una disolución transparente de poli(fosfato de amonio) de fórmula $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ con $n =$ de 1 a 50 con un contenido en sólidos de hasta el 50% en peso con un valor de pH de desde 6,5 hasta 7,5. Preferiblemente una disolución de este tipo tiene una densidad de desde 1,1 hasta 1,3 g/ml. El poli(ácido fosfórico) utilizado presenta la distribución de iones fosfato expuesta según la tabla 2. La disolución de poli(fosfato de amonio) así producida se usa según la invención para el acabado ignífugo de materiales textiles, aplicándose la disolución de poli(fosfato de amonio) aproximadamente como disolución acuosa a del 5 al 15% sobre los materiales textiles mediante remojo, pulverización, inmersión, impregnación y aplicación mediante cuchilla dosificadora en una cantidad de desde 10 hasta 500 g/m² sobre el tejido textil.

I. Procedimiento para la producción de la disolución de poli(fosfato de amonio) según la invención:

A aproximadamente de 1 a 1,5 litros de agua desionizada se le añaden lentamente 2,75 kg de poli(ácido fosfórico) de composición según la tabla 2, así como 5,93 kg de agua amoniacal al 25% al mismo tiempo, no pudiendo superar la temperatura durante la adición los 60°C y manteniéndose el valor de pH entre 6,5 y 7,5. Se obtiene así una disolución acuosa de poli(fosfato de amonio) con la distribución de iones fosfato según la tabla 2.

En las tablas 3 y 4 siguientes se demuestran los resultados de los ensayos de combustión de laboratorio.

Ensayo 1

Se remojaron tiras de tejido de algodón del mismo tamaño con las diferentes disoluciones y después se secaron. Se expusieron las tiras secas a una llama de gas intensa con una temperatura superior a los 500°C y se mantuvieron aproximadamente 1 minuto en la llama del quemador de gas a aproximadamente de 450 a 600°C.

Tabla 3: Tejido de algodón impregnado con disoluciones de fosfato al 10%, tamaño 2 cm x 20 cm, peso aproximadamente 180 g/m²

Fosfato	Valor de pH	Contenido en P ₂ O ₅	Comportamiento de combustión	Grado de destrucción del tejido
	*)			
Poli(fosfato de amonio) $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ con un porcentaje de $n =$ de 4 a 50 de aproximadamente el 80% en peso	7	85	sin inflamación #	muy reducido
Fosfato de monoamonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	60	sin inflamación #	intenso
Fosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8	55	sin inflamación #	intenso
Trimetafosfato de sodio $(\text{NaPO}_3)_3$	7	70	sin inflamación #	intenso
Poli(fosfato de sodio) 1 $(\text{NaPO}_3)_n$	7	68	sin inflamación #	intenso
Poli(fosfato de sodio) 2 $(\text{NaPO}_3)_n$	4	70	sin inflamación #	intenso
Fosfato de monopotasio KH_2PO_4	5	52	sin inflamación #	muy intenso
Tripoli(fosfato de potasio) $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	10	48	sin inflamación #	completamente destruido

*) medido en una disolución al 1% # interrumpido tras 15 minutos

Ensayo 2

Tabla 4: Géneros de punto por trama de polietileno impregnados con disoluciones de fosfato al 10%, tamaño 3 cm x 20 cm, peso aproximadamente 360 g/m²

Fosfato	Valor de pH	Contenido en P ₂ O ₅	Comportamiento de combustión	Grado de destrucción del género de punto por trama
	*)			
Poli(fosfato de amonio) $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ con un porcentaje de $n =$ de 4 a 50 de aproximadamente el 80% en peso	7	85	sin inflamación	ligero reblandecimiento en el punto tratado con llama
Poli(fosfato de sodio) 1 $(\text{NaPO}_3)_n$	7	68	sin inflamación	se reblandece en el punto tratado con llama
Poli(fosfato de sodio) 1 $(\text{NaPO}_3)_n$	4	70	sin inflamación	se reblandece en el punto tratado con llama

Fosfato de monoamonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	60	sin inflamación	se reblandece en el punto tratado con llama
Fosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	8	55	sin inflamación	se reblandece en el punto tratado con llama
Trimetafosfato de sodio $(\text{NaPO}_3)_3\text{hat}$	7	70	inflamación tras aproximadamente 5 - 10 s	sigue ardiendo fuera de la llama
Fosfato de monopotasio KH_2PO_4	5	52	inflamación tras aproximadamente 5 - 10 s	sigue ardiendo fuera de la llama
Tripoli(fosfato de potasio) $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	10	48	inflamación tras aproximadamente 5 - 10 s	sigue ardiendo fuera de la llama
*) medido en una disolución al 1%				

Endurecimiento del material textil por la impregnación

- 5 Se evalúa la rigidez mediante la estabilidad propia en forma de la resistencia a la flexión. A este respecto se mide el ángulo con el que se desvía el material textil con respecto la horizontal. Por consiguiente un ángulo grande significa una rigidez muy reducida, un ángulo muy pequeño una rigidez elevada.

Tabla 5:

Fosfato	Valor de pH *)	Contenido en P_2O_5	Resistencia a la flexión, desviación con respecto a la horizontal
Disolución de poli(fosfato de amonio) según la invención	7	85	85°
Tripoli(fosfato de potasio)	10	48	80°
Fosfato de monoamonio	4	60	45°
Trimetafosfato de sodio	7	70	45°
Fosfato de monopotasio	5	52	38°
Poli(fosfato de sodio) 1	4	70	37°
Poli(fosfato de sodio) 2	7	68	35°
Fosfato de diamonio	8	55	28°
*) medido en una disolución al 1%			

10 Resumen de los resultados

Tabla 6

Fosfato	Valor de pH *)	Contenido en P_2O_5	Retardo de la llama	Grado de rigidización del material textil
Disolución de poli(fosfato de amonio) según la invención	7	85	efecto óptimo	variación muy reducida
Fosfato de monoamonio	4	60	efecto suficiente	rigidización perceptible
Poli(fosfato de sodio) 1	7	68	efecto suficiente	rigidización intensa
Poli(fosfato de sodio) 2	4	70	efecto suficiente	rigidización intensa
Fosfato de diamonio	8	55	efecto insuficiente	rigidización muy intensa
Tripoli(fosfato de potasio)	10	48	efecto insuficiente	variación muy reducida
Trimetafosfato de sodio	7	70	efecto insuficiente	rigidización perceptible
Fosfato de monopotasio	5	52	efecto insuficiente	rigidización intensa
*) medido en una disolución al 1%				

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de disoluciones acuosas de poli(fosfato de amonio), caracterizado porque un poli(ácido fosfórico) de composición $(H_3PO_3)_n$ con $n =$ de 1 a 50 y con una distribución de iones fosfato de P1 a P3 de hasta el 20% en peso y de P4 a P50 de desde el 70 hasta el 90% en peso se mezcla con una disolución acuosa de amoniaco a del 10 al 30% en peso y/o con gas amoniacal hasta como máximo 60°C y hasta alcanzar el intervalo de valores de pH de desde 6,5, hasta 7,5, la disolución así obtenida se enfría hasta temperatura ambiente, de modo que resulta una disolución transparente de poli(fosfato de amonio) de fórmula $(NH_4PO_3)_n$ con $n =$ de 1 a 50 y con un contenido en sólidos de hasta el 50% en peso con un valor de pH de desde 6,5 hasta 7,5 y con una densidad de desde 1,1 hasta 1,3 g/ml y con un porcentaje de P4 a P50 de desde el 60 hasta el 90% en peso.
5
2. Procedimiento para la producción de disoluciones acuosas de poli(fosfato de amonio) según la reivindicación 1, caracterizado porque el porcentaje de P4 a P50 asciende preferiblemente a del 70 al 80% en peso.
15
3. Uso de la disolución de poli(fosfato de amonio) producida según las reivindicaciones 1 y 2, para el acabado ignífugo de materiales textiles, caracterizado porque la disolución de poli(fosfato de amonio) se aplica como disolución acuosa al 10% en peso sobre los materiales textiles mediante remojo, pulverización, inmersión, impregnación y aplicación mediante cuchilla dosificadora en una cantidad de desde 10 hasta 500 g/m² sobre el tejido textil.
20
4. Uso de la disolución de poli(fosfato de amonio) producida según las reivindicaciones 1 y 2, para el acabado ignífugo de materiales textiles, caracterizado porque la cantidad de poli(fosfato de amonio) en el material textil asciende a 30 - 200 g/m².
25
5. Uso de la disolución de poli(fosfato de amonio) producida según las reivindicaciones 1 y 2, para el acabado ignífugo de materiales textiles, caracterizado porque la cantidad de poli(fosfato de amonio) en el material textil asciende preferiblemente a 40 - 70 g/m².
30
6. Disolución de poli(fosfato de amonio) que puede producirse según una de las reivindicaciones 1 a 2.