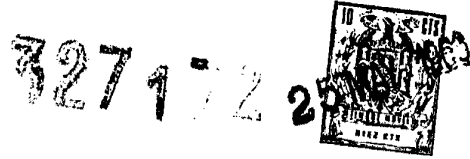


S/Ref.: 24.394 Case Lewin 22

N/Ref.: O.G. 13.519-PG



PATENTE DE INVENCION

=====

327172

M E M O R I A        D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCEDIMIENTO DE IMPARTIR UN GRADO DE RESISTENCIA AL FUEGO A  
ARTICULOS CELULOSICOS Y LIGNOCELULOSICOS AGLOMERADOS".

- - - - -

Solicitante: ESTADO DE ISRAEL, Ministerio de Comercio e Indus-  
tria, con domicilio en JERUSALEM (Israel).

- - - - -

Inventor: Dr. Menachem Lewin.

- - - - -



327172

- La presente invención concierne a la producción de artículos celulósicos y lignocelulósicos resistentes al fuego, revestidos con o incorporando un agente aglomerante. Tales artículos pueden, por ejemplo, ser papeles o cartones aprestados,
- 5.- blanqueados o sin blanquear, en los que el agente aglomerante es el material de apresto; estructuras laminadas tales como el cartón liso o el corrugado, chapas o contrachapados en los que el agente aglomerante es el adhesivo usado para el encolado de las varias chapas de la estructura, la cual, en el caso del cartón,
- 10.- puede ser también aprestada; distintas clases de tableros en los que el agente aglomerante es el propio aglutinante; y otros materiales similares. En lo que sigue, todos los artículos celulósicos y lignocelulósicos, ya estén revestidos con el agente aglomerante o lo incorporen en su estructura, serán denominados para mayor brevedad como "artículos celulósicos aglomerados".
- 15.-
- Los agentes aglomerantes que son usados en la fabricación de artículos celulósicos aglomerados, con los cuales se relaciona la presente invención, son todos aquellos usados convencionalmente en la técnica en forma de soluciones acuosas o suspensiones, e incluyen, entre otros, el almidón en sus varias
- 20.- formas, resinas de fenol-formaldehído, resinas de formaldehído melamina y urea, mezclas de dos o más de las resinas citadas, mezclas de una o más de las resinas citadas con almidón, el silicato sódico de por sí o en mezcla con otros adhesivos, varios
- 25.- adhesivos proteínicos en combinación con otros adhesivos, si así se desea y muchos otros. En lo sucesivo, el término "agente aglomerante" será empleado en forma inespecífica, entendiéndose que se refiere a cualquiera de los varios agentes aglomerantes aplicables en la fabricación de artículos celulósicos aglomerados.
- 30.- Es conocido el hacer a la madera y a otras estructuras

327172<sup>25</sup>



- lignocelulósicas resistentes a las llamas por medio de la impregnación con diversas sales inorgánicas tales como fosfatos, boratos, mezclas de boratos y ácido bórico, antimoniatos, arseniatos, sulfatos y otros. Sin embargo, ninguna de éstas rinde un efecto satisfactorio de protección a las llamas si es incorporado simplemente como agente aglomerante.
- 5.- Además, cuando algunas de las sales anteriores son incorporadas en la composición acuosa de un agente aglomerante en cantidad suficiente para producir una resistencia al fuego apreciable, el agente aglomerante se coagula con el resultado de que la capacidad aglomerante de la composición resulta disminuida.
- 10.- De acuerdo con la invención, ha sido ahora sorprendentemente descubierto que los bromuros inorgánicos y los oxibromuros son agentes muy eficaces en la resistencia al fuego y que, a diferencia de otras sales, pueden ser incorporados en composiciones acuosas de agentes aglomerantes en cantidad suficiente para conferir resistencia al fuego sin producir ningún perjuicio en la composición aglomerante por la coagulación del mismo.
- 15.- Todas las composiciones acuosas de agentes aglomerantes tiene en estado flúido ciertos valores óptimos para la viscosidad y tensión superficial, y cualquier desviación apreciable de estos valores, ya sea en aumento o disminución, afecta desfavorablemente a la calidad de la composición aglomerante, y consecuentemente, también a la calidad del artículo de celulosa aglomerado con el mismo. En lo que sigue, la viscosidad y tensión superficial de una composición acuosa de agente aglomerante será referida para mayor brevedad como "características en estado flúido".
- 20.-
- 25.-
- 30.- En el curso de las investigaciones efectuadas de acuer-

327172



do con la presente invención, se ha encontrado, además, que las características en estado flúido de una composición de agente aglomerante resultan afectadas por la incorporación a la misma de un bromuro u oxibromuro inorgánicos. Sorprendentemente, se ha encontrado, además, que mientras que algunos bromuros y oxibromuros tienen la capacidad de elevar algunas de las características en estado flúido, otros tienen capacidad para hacer descender a las mismas.

- 5.-
- 10.- Basada en estas observaciones, la invención aporta, para la producción de un artículo celulósico aglomerado (según se ha definido aquí) empleando una solución acuosa de agente aglomerante, un método para impartir un grado de resistencia al fuego al artículo terminado mediante la incorporación, en la composición flúida, al menos de dos sustancias elegidas en el grupo de bromuros inorgánicos y en el de oxibromuros inorgánicos, siempre que, al menos, una de las sustancias sea un bromuro, una de cuyas sustancias sea capaz de hacer descender al menos una de las características de estado flúido del agente aglomerante, mientras que la otra es capaz de elevar la misma característica, siendo dichas sustancias añadidas en una cantidad total suficiente para impartir al producto al grado deseado de resistencia al fuego, y en una proporción relativa tal que dicha característica de estado flúido asuma un valor seleccionado y preferido.
- 15.-
- 20.-
- 25.- En algunos casos, el valor seleccionado y preferido de la característica de estado flúido de referencia puede ser, por ejemplo, el mismo valor sustancial que poseía antes de la adición de dichas sustancias. En otros casos, la capacidad aglomerante de la composición del agente aglomerante puede ser mejorada mediante la selección de un valor que difiera del que
- 30.-



327172

- tenía la composición antes de la adición de dichas sustancias. En todo caso, la impartición de resistencia al fuego de acuerdo con la invención va acompañada por un control de la viscosidad y/o tensión superficial de la composición acuosa de agente aglomerante y, por tanto, por un control de la capacidad aglomerante.
- 5.- Las sustancias incorporadas de acuerdo con la invención en la composición del agente aglomerante pueden ser, por ejemplo, dos bromuros diferentes o un bromuro y un oxibromuro. Es obvio que pueden emplearse más de dos sustancias.
- 10.- La cantidad de las sustancias antes citadas que se incorpora, variará de acuerdo con su naturaleza, la naturaleza de la celulosa o lignocelulosa, el grado deseado de resistencia al fuego y otros factores. Como regla general, la cantidad de oxibromuros y/o bromuros a incorporar en el agente aglomerante variará entre 0,4 y 12% en peso de la celulosa o lignocelulosa.
- 15.- Ejemplos de sales de bromuros que pueden ser usadas de acuerdo con la invención son los bromuros de sodio, potasio, amonio, calcio, magnesio, cinc, cobalto, plomo, antimonio y hierro. Ejemplos de oxibromuros los constituyen los de calcio y magnesio. Esta lista no exhaustiva en forma alguna, y son aplicables otros bromuros y oxibromuros. Si se desea, puede incorporarse al agente aglomerante, juntamente con los oxibromuros y/o bromuros, según el caso, una cierta proporción de bórax, ácido bórico o fosfatos tal como el fosfato mono- y diamónico, óxido de antimonio, sulfamatos, sulfato amonio y otros. Haciendo ésto se reduce la cantidad necesaria de oxibromuro y/o bromuro sin que resulten afectadas las características de resistencia al fuego de los artículos celulósicos o lignocelulósicos aglomerados.
- 20.-
- 25.-
- 30.- Para la determinación de la clase de oxibromuros y/o



327172

bromuros y la cantidad relativa a incorporar en la composición de agente aglomerante, puede considerarse la viscosidad o la tensión superficial como característica de referencia del estado flúido.

- 5.- Cuando se usan agentes aglomerantes conteniendo bromuros y/o oxibromuros de acuerdo con la presente invención, en la forma de composición acuosa, es decir, en forma de emulsiones, suspensiones o soluciones, resulta muy ventajoso el que la mayoría de los bromuros inorgánicos sean altamente solubles en agua, variando su solubilidad entre el 40 y el 120% por peso de agua empleado. En consecuencia, pueden incorporarse cantidades relativamente grandes de bromuros en las composiciones acuosas de agentes aglomerantes usadas en la fabricación de artículos celulósicos aglomerados de acuerdo con la invención.
- 10.-
- 15.- En contra de ésto, los oxibromuros son solo apenas solubles en agua, y su incorporación en la composición aumenta casi siempre la viscosidad de ésta. Por tanto, y de acuerdo con la invención, los oxibromuros serán usados, como regla general, en combinación con los bromuros que hacen descender la viscosidad.
- 20.-
- Cuando se emplea un oxibromuro de acuerdo con la invención, éste puede servir al mismo tiempo como rellenedor.
- En la fabricación de artículos celulósicos aglomerados de acuerdo con la invención, las sales de bromuros y oxibromuros pueden ser añadidas a la composición de agente aglomerante o a cualquiera de los ingredientes con los que se hace el agente aglomerante, en la forma de solución acuosa, en polvo seco o semi-seco, como dispersión o en otra forma conveniente.
- 25.-
- 30.- La mezcla deberá ser efectuada en forma tal que los compuestos de bromuros y/o oxibromuros se mezclen totalmente con

327172



los ingredientes que forman la composición aglomerante, o dentro de la composición aglomerante ya preparada, según el caso.

- Muchos de los agentes aglomerantes usados en la fabricación de artículos celulósicos aglomerados impermeables son -
- 5.- resistentes al agua. La incorporación de compuestos de oxibromuros y bromuros en estos agentes aglomerantes de acuerdo con - la invención resulta en la producción de un producto que es a la vez resistente al agua y al fuego y en el cual los bromuros y/o oxibromuros están protegidos de ser "arrastrados por lavado".
- 10.- Estas estructuras son, pues, particularmente estables y de larga duración.

- Los bromuros y oxibromuros incorporados a los agentes aglomerantes de acuerdo con la presente invención son, por regla general, químicamente inertes y no reaccionan químicamente con el material celulósico o lignocelulósico o con cualquiera de
- 15.- otros ingredientes de la composición de agente aglomerante, por lo que las propiedades físicas del artículo celulósico aglomerado no resultan adversamente afectadas por la incorporación - de los oxibromuros y/o bromuros en el agente aglomerante.

- 20.- A título de ejemplo, se ha encontrado, de acuerdo con la invención, que el bromuro de amonio hace bajar la tensión - superficial y la viscosidad de una solución acuosa de resina de urea-formaldehído. En cambio, se ha encontrado que el bromuro de sodio produce una elevación de la tensión superficial y de la
- 25.- viscosidad de la misma composición. Estos efectos se ilustran - en los dibujos que se acompañan, en los cuales:

- La figura 1 es una representación diagramática de la variación de la tensión superficial de una composición acuosa de urea-formaldehído con la adición de cantidades variables de
- 30.- bromuro amónico y bromuro sódico; y



327172

La figura 2 muestra la variación de la viscosidad en la misma composición con la adición de cantidades variables de bromuro sódico y bromuro amónico.

- Con referencia primero a la figura 1 la línea horizontal de trazos indica la tensión superficial normal de una composición acuosa de urea-formaldehído con un contenido de sólidos del 49% en peso. La variación de la tensión superficial con la adición de cantidades variables de bromuro sódico y de bromuro amónico se representa por la línea continua. Como puede verse,
- 5.- con la adición de un 25% en peso de bromuro amónico la tensión superficial desciende desde cerca de 68 dinas/cm a unas 58 -
- 10.- dinas/cm. Si ahora se hace descender gradualmente el contenido en bromuro amónico y, al mismo tiempo, se añade bromuro sódico en proporción tal que se mantenga esencialmente igual el con-
- 15.- tenido total del anión bromuro en la solución, la tensión superficial se eleva gradualmente, hasta alcanzar, con un contenido aproximado del 16% en peso de bromuro de sodio y de un 12% en peso de bromuro amónico, su valor original. Haciendo descender más el contenido de bromuro amónico e incrementando el de bromuro sódico, la tensión superficial se eleva algo al principio,
- 20.- alcanza luego un máximo de, aproximadamente, 72 dinas/cm para aproximarse luego, asintóticamente, a la línea de tensión superficial normal. Así, donde tal composición haya de ser usada para los fines de la presente invención, el contenido en bromuro amónico no deberá exceder del 12% en peso, aproximadamente,
- 25.- y el de bromuro sódico no deberá ser inferior al 16% en peso, aproximadamente.

Las variaciones de viscosidad de la composición acuosa de agente aglomerante provocadas con la adición de cantidades variables de bromuro amónico y de bromuro sódico, se muestran en

30.-

327172



- la figura 2. Aquí se indica nuevamente por una línea de trazos el valor normal de viscosidad, la cual tiene un valor aproximado de 55 CP. La viscosidad real es mostrada por la línea de trazo lleno, por la que puede verse que existe un punto y un entorno relativamente estrecho alrededor del cual la viscosidad corresponde al valor original. El primero de éstos se produce con un contenido de bromuro sódico del 6,5% en peso, aproximadamente, y un contenido de bromuro amónico del 20% aproximadamente en peso. El segundo corresponde a un contenido en bromuro sódico desde un 19 a un 22% en peso, aproximadamente, y un contenido de bromuro amónico desde un 6 a un 20% en peso.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-
- Cuando se consideran combinadamente las figuras 1 y 2, resulta evidente que solo el segundo entorno de la figura 2 coincide con el entorno elegible de la figura 1, y en consecuencia, aquélla en la que se usa una composición acuosa de urea-formaldehído con un contenido sólido del 49% en peso como agente aglomerante para los fines de la presente invención, y en la que la pareja bromuro amónico-bromuro sódico sirve como agente anti-fuego, variando el entorno preferentemente seleccionado entre un 17 y un 22% en peso de bromuro sódico y entre un 6 y un 20% en peso de bromuro amónico. No obstante, puede usarse también un entorno del 6,5% de NaBr y del 22% en peso de  $\text{NH}_4\text{Br}$ , ambos - aproximadas, en aquellos casos en que no haya necesidad de considerar la viscosidad.
- La mayor parte de las mediciones de viscosidad y tensión superficial se verifican fácilmente. Por lo tanto, resulta muy sencillo establecer para cada combinación de bromuros o - bromuro-oxibromuro a emplear como agentes anti-fuego para una composición determinada de agente aglomerante, las proporciones relativas óptimas entre las sales individuales, en forma análoga a como se ha ejemplificado con referencia a las figuras 1 y 2.

327172

25



5.- Siguiendo los principios de la presente invención - según se han definido anteriormente, la capacidad aglomeradora del agente aglomerante no resulta afectada por la incorporación de los bromuros y oxibromuros, obteniéndose, en cambio, un apreciable grado de resistencia al fuego del artículo terminado de material celulósico aglomerado.

10.- En el caso de una estructura laminada compuesta de gran número de chapas puede resultar suficiente, de acuerdo con la invención, el aplicar la composición del agente aglomerante conteniendo los bromuros y oxibromuros únicamente en las chapas exteriores, por ejemplo, a la primera y segunda, con objeto de obtener el grado deseado de resistencia a la llama en la superficie. Igualmente, es también posible, de acuerdo con la invención, el encolar una hoja de papel sobre la superficie de un -  
15.- contrachapado u otro laminado cualquiera, usando como adhesivo una composición aglomerante que contenga un bromuro u oxibromuro, mientras que el resto del laminado y contrachapado propiamente dicho se une usando un agente aglomerante ordinario. De esta forma se consigue la deseada protección anti-llama en la  
20.- superficie usando solamente bromuro en una cantidad del orden - del 0,5% del peso total del laminado o contrachapado.

La invención se ilustra más ampliamente mediante los ejemplos que siguen, los cuales no tienen carácter limitativo alguno y en los que se dan todas las composiciones en peso.

25.-

EJEMPLO 1

Se hizo una mezcla adhesiva con 30 partes de adhesivo comercial sólido que contenía almidón y urea-formaldehído (en proporción relativa 1:1), 31,5 partes de bromuro amónico, 9,9 partes de bromuro sódico y 70 partes de agua.

30.-

Se extendieron, distribuyéndolos bien con una brocha,

327172

25



- 60 gramos de esta composición sobre 1 m<sup>2</sup> de papel comercial Kraft que pesaba 120 gramos. Una segunda hoja igual de papel kraft fue aplicada sobre la primera de forma que la capa de adhesivo quedara entre ambas hojas. El laminado resultante fue
- 5.- prensado y secado durante 3 minutos a 70°C. El análisis de una parte de este laminado mostró que contenía un 6,5% de bromo. Se ensayó una muestra de 69,85 mm. de anchura por 209,55 mm. de longitud según el Método Tappi para el papel anti-inflamable y cartón T 461 mm-48. La muestra no se inflamó. Cuando fue
- 10.- retirada de la llama Bunsen, la muestra no continuó quemándose y no se observó ningún rescoldo posterior. Se preparó un laminado similar compuesto de dos hojas de 1 m<sup>2</sup> de papel kraft usando el mismo adhesivo pero sin la adición de bromuros. Cuando se ensayó el laminado según el mismo test T 461 m-48 se inflamó
- 15.- inmediatamente y ardió por completo.

#### EJEMPLO 2

- 100 Kgs de astillas de madera de okumen que medían 0,2-1 mm de grosor por 5-17 mm de longitud y 0,4-1 mm de anchura, con un contenido de humedad del 2,5%, fueron rociadas en
- 20.- un rociador comercial de cola usado en la producción de tableros aglomerados, usando una cola compuesta de 9 kg de adhesivo comercial urea-formaldehído seco, 6 kg de bromuro amónico, - 2,5 kgs de bromuro sódico y 9,4 kg de agua para un peso total de cola de 26,2 kg. Las astillas rociadas se extendieron para
- 25.- formar tableros y se prensaron en una prensa comercial caliente a 130°C con una presión de 19 kg/cm<sup>2</sup> durante 7 minutos. El, tablero aglomerado obtenido tenía un peso específico de 0,65 g/cm<sup>2</sup> y un grosor de 23 mm. Se tomaron muestras de 30 x 30 cm de este tablero que fueron ensayadas por el aparato y método
- 30.- de materiales ignífugos conocido como Método Standard Francés,



327172

basado en el Decreto del Ministerio del Interior Nº 57 - 1161 del 17.10.1957 y que fue publicado por el Diario Oficial de la República Francesa del 16 de Enero de 1958, pp. 611-618. Las muestras de los tableros que contenían bromuro fueron clasificadas, de acuerdo con los resultados del test, como no inflamables.

5.-

Se prepararon tableros aglomerados similares con 100 kg de las mismas astillas rociadas con 18,4 kg de una cola compuesta de 9 kg de urea-formaldehído comercial y 9,4 kg de agua, que fueron prensados en las mismas condiciones. Las muestras de estos tableros, probadas por el mismo Método Standard Francés, fueron clasificadas como fácilmente inflamables.

10.-

EJEMPLO 3

Se revistieron chapas de okumen con una cola de resina fenólica que contenía el 17% en peso de ión bromuro. El ión bromuro fue incorporado a la cola disolviéndolo en ella 8 partes de bromuro sódico, 7 partes de bromuro amónico y suspendiendo en la solución 8,25 partes de oxibromuro de magnesio en polvo, estando dadas todas estas partes en gramos por cada 100 ml de cola. Las chapas tenían 1 mm de grosor, y se apilaron 5 chapas. La segunda, tercera y cuarta chapa fueron revestidas por ambos lados, mientras que la primera y la quinta lo fueron únicamente por un lado. Las chapas fueron prensadas en una prensa para tableros a 140°C y 40 kgs/cm<sup>2</sup> de presión, en la forma que se hace normalmente en la fabricación de tableros contrachapados.

15.-

20.-

25.-

El tablero obtenido presentó una resistencia a la llama muy mejorada en comparación con el tablero que se hizo sin la adición de bromuro ni oxibromuro a la cola.

N O T A

30.-

La Patente de Invención que se solicita para España,

327172



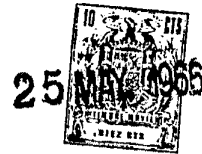
por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE IMPARTIR UN GRADO DE RESISTENCIA AL FUEGO A ARTICULOS CELULOSICOS Y LIGNOCELULOSICOS AGLOMERADOS", con Prioridad de la Demanda de Patente en Israel -  
5.- nº 23.679 de fecha 4 de Junio de 1.965, a nombre del Estado de Israel, según las características esenciales de las siguientes,

REIVINDICACIONES

10.- 1ª.- Procedimiento de impartir un grado de resistencia al fuego a artículos celulósicos y lignocelulósicos aglomerados, caracterizado por la incorporación en la composición flúida del agente aglomerante de al menos dos sustancias seleccionadas en el grupo de los bromuros y oxibromuros inorgánicos, siempre que al menos una de las sustancias sea un bromuro, siendo capaz una de dichas sustancias de hacer descender al menos una de las características del estado flúido del agente aglomerante, mientras que la otra es capaz de elevar esta misma característica, siendo añadidas dichas sustancias en cantidad total tal que impartan al artículo un grado deseado de resistencia al fuego y en proporción relativa tal que dicha característica de estado flúido asuma un valor elegido y preferido.  
15.-  
20.-

25.- 2ª.- Procedimiento de impartir un grado de resistencia al fuego a artículos celulósicos y lignocelulósicos aglomerados, según reivindicación 1ª, en el que las proporciones relativas entre dichas sustancias se seleccionan de forma que dicha característica de estado flúido retenga sustancialmente el valor que tenía antes de la adición de dichas sustancias.

30.- 3ª.- Procedimiento de impartir un grado de resistencia al fuego a artículos celulósicos y lignocelulósicos aglomerados, según la reivindicación 1ª, en el que la proporción relativa entre dichas sustancias están elegida de forma que -



327172

dicha característica de estado flúido asuma un valor predeterminado diferente del que tenía antes de la adición de dichas sustancias.

- 5.- 4ª.- Procedimiento de impartir un grado de resistencia al fuego a artículos celulósicos y lignocelulósicos aglomerados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 3ª, en el que solo se hace referencia a una característica de estado flúido para determinar la proporción relativa de dichas sustancias.
- 10.- 5ª.- Procedimiento de impartir un grado de resistencia al fuego a artículos celulósicos y lignocelulósicos aglomerados, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a la 3ª, en que se hace referencia a ambas características de estado flúido para determinar la proporción relativa de dichas sustancias.
- 15.- 6ª.- Procedimiento de impartir un grado de resistencia al fuego a artículos celulósicos y lignocelulósicos aglomerados, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichas sustancias son incorporadas en una cantidad total que se eleva del 0,4 al 12% en peso de la celulosa o lignocelulosa.
- 20.- 7ª.- Procedimiento de impartir un grado de resistencia al fuego a artículos celulósicos y lignocelulósicos aglomerados, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se incorporan a la composición del agente aglomerante otros compuestos inorgánicos además de dichas sustancias.
- 25.- 8ª.- "PROCEDIMIENTO DE IMPARTIR UN GRADO DE RESISTENCIA AL FUEGO A ARTICULOS CELULOSICOS Y LIGNOCELULOSICOS AGLOMERADOS".
- 30.- Según queda sustancialmente descrito en la presente

327172

25



memoria descriptiva que consta de quince hojas escritas a máquina por una sólo cara acompañada de sus correspondientes dibujos.

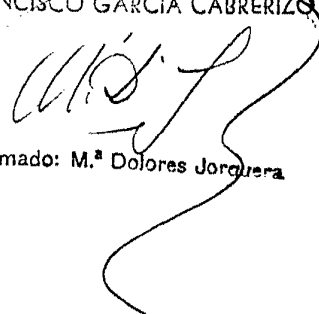
Madrid, 25 de Mayo de 1.966

ESTADO DE ISRAEL

Ministerio de Comercio e Industria

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

  
Firmado: M.ª Dolores Jorquera

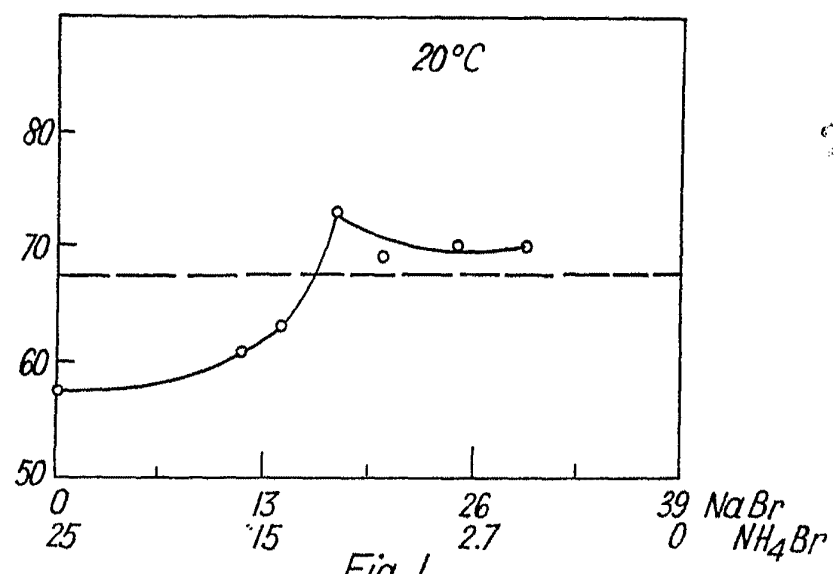


Fig. 1.

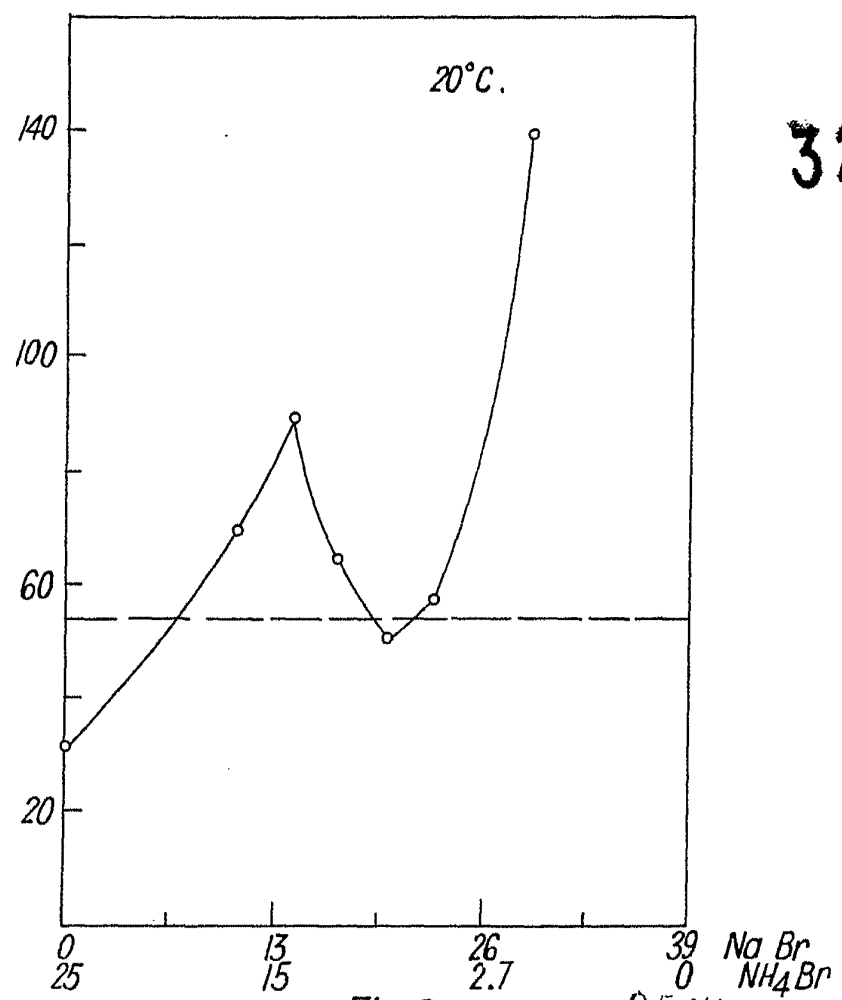


Fig. 2.

Escala variable

327172

Madrid, 25 MAY. 1966  
 ESTADO DE ISRAEL, Ministerio de Comercio e Industria.  
 P. P.  
 FRANCISCO GARCIA CABREIZKY  
 P. P.