

S/Ref.: 24.430 Case Lewin 23-24

N/Ref.: O.G. 13.567-PG

327525



PATENTE DE INVENCION

=====

327525

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 HALOGENACION DE ARTICULOS O PULPA LIGNO-  
CELULOSICOS"

- - - - -

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

- - - - -

Inventor: Dr. MENACHEM LEWIN.

- - - - -

327525



- El presente invento se refiere a un procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos con el fin de mejorar la resistencia de estos artículos o pulpa a la iniciación y propagación de la llama y a la descomposición biológica. Se entenderá que la expresión "pulpa lignocelulósica" significa una lignina que contiene pulpa celulósica apropiada para la fabricación de papel, cartón, cartón aislante, tablas de fibra prensada y otros productos relacionados. Se entenderá que la expresión "artículos lignocelulósicos" significa una lignina que contiene cuerpos o estructuras celulósicas tales como vigas de madera, planchas o varillas del mismo material; hojas de papel, papel para periódicos; cartón de paja o cartón de virutas; hilados, paños tejidos o de punto; cuerdas o correas fabricadas con fibras lignocelulósicas, como por ejemplo yute, kenaf, henequén, cabuya o fibras análogas.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

- La madera se compone de tres ingredientes principales como son la celulosa, la semi-celulosa y la lignina. Las dos primeras son grandes cadenas de hidratos de carbono, mientras que la lignina es un compuesto que contiene unidades de fenilo-propano condensado. La mayoría de los demás materiales vegetales contienen estos tres ingredientes principales, aunque las cantidades relativas que contienen varían ampliamente. - Aunque en algunos casos, como por ejemplo en el del algodón, un material celulósico fabricado de la planta está sustancialmente libre de lignina, existen otros muchos productos en los cuales queda retenido por lo menos algo de lignina. Esto se puede aplicar en particular a la madera desmenuzada que sirve para la fabricación del papel de periódicos. Dicha harina de madera desmenuzada puede contener aproximadamente hasta un -
- 20.-
- 25.-
- 30.-

327525



- 5.- maderas de las cuales ha sido preparada y también del proceso de blanqueo empleado. Las pulpas semiquímicas que sirven para la producción de cartón y de chapas onduladas para la fabricación de cajas de cartón contienen cantidades variables de lignina.
- Las fibras de yute y de cabuya contienen cantidades sustanciales y también otras fibras de líber y hoja.
- La lignina y la semi-celulosa forman la llamada laminilla intermedia que se encuentra entre las células fibrosas de la madera y de muchos otros tejidos vegetales; la lignina también se encuentra en las fibras lignocelulósicas tales como las de yute, henequén y cabuya. La laminilla intermedia rodea a las células fibrosas, que a su vez están compuestas principalmente de celulosa y adhiere las fibras, por lo que
- 10.- sirve para mantener la estructura del manojo de fibras.
- 15.- De la Patente N° 15.481 de Israel y de las patentes correspondientes de muchos países, como por ejemplo la Patente N° 3.150.919 de los Estados Unidos, se conocen la pulpa o artículos lignocelulósicos a prueba de fuego por halogenación.
- 20.- El tratamiento de halogenación afecta al componente lignina de la pulpa o artículo lignocelulósico que se convierte en halogenado y es esta lignina halogenada la que ha mejorado el grado de resistencia al fuego y que proporciona a la totalidad de la pulpa o artículo un elevado grado de resistencia a la llama, estable en el prolongado filtraje en agua. Según este
- 25.- método, los diferentes niveles de concentración del agente halogenizador pueden utilizarse para que concuerden con el grado e intensidad de exposición al fuego que experimentará el correspondiente artículo lignocelulósico y el grado de resistencia al fuego deseada.
- 30.-

327525



Según la Patente de Israel Nº 15.481, un artículo o pulpa lignocelulósico se halogena en una operación de una fase. Por uno de los métodos de dicha patente, el material se brominiza con bromo elemental, con una solución acuosa de bromo elemental o con una solución acuosa capaz de producir bromo elemental en su lugar original, por ejemplo, una solución bromuro-

5.- bromato que se acidula gradualmente o una solución de bromuro en la cual se introduce gradualmente un cloro elemental, produciéndose con lo mismo un bromo elemental en su lugar original.

10.- Ahora bien, se ha observado que cuando el proceso de halogenación se realiza en una operación de una fase, la distribución del halógeno enlazado a través del corte transversal de la pulpa o artículo tratados es desigual, disminuyendo el grado de halogenación de la lignina hacia el interior de la

15.- madera o de la pulpa. De este modo se obtiene un desnivel de concentración del halógeno enlazado. En algunos casos este desnivel puede ser muy agudo y servir para la formación de una película relativamente delgada con un contenido de lignina halogenada relativamente elevado y un núcleo con un bajo contenido de lignina halogenada, si es que existe alguno. Esta

20.- observación se explica por el hecho de que una proporción relativamente amplia de la lignina cercana a la superficie de un artículo o pulpa reaccionará y consumirá la mayor parte del halógeno disponible y solamente penetrará muy poco halógeno

25.- en la parte interior de dichos artículos o pulpa.

Esto plantea un difícil problema en la consecución de la resistencia al fuego del material lignocelulósico por halogenación, destinada a distribuir de un modo sustancialmente uniforme la lignina halogenada en un producto lignocelulósico voluminoso, ya sea en la forma de pulpa o en la forma de

30.-

327525



- madera sólida, tales como tableros, vigas, chapas o productos análogos. A causa del desnivel de concentración de la lignina halogenada antes mencionado, se cuenta con dos posibilidades, que son: halogenar solamente una pequeña capa exterior y dejar
- 5.- la madera o pulpa con un bajo contenido de halógeno ineficaz para proporcionarles resistencia al fuego, o por el contrario realizar la halogenación intensivamente para que el núcleo de la madera o pulpa sean halogenadas con el grado que se desee, lo que significa que las partes exteriores estarán excesivamente halogenadas.
- 10.- El objeto del presente invento es proporcionar un proceso mejorado para la halogenación de los artículos o pulpa lignocelulósicos, con el fin de dotarlos con un grado mejorado de resistencia al fuego, con cuyo proceso se obtenga una
- 15.- distribución mejor y más igualada de la lignina halogenada en todo el corte transversal de dichos artículos, o pulpa.
- El invento consiste en un proceso para la halogenación de artículos lignocelulósicos o pulpa lignocelulósica, con el fin de mejorar la resistencia de estos artículos o pulpa a la iniciación y a la propagación de la llama, en el cual
- 20.- el substrato de lignocelulosa se impregna en primer lugar con reaccionante o mezcla reactiva capaz de participar en una reacción de halogenación de la lignina (fase de impregnación) siendo después desarrollado el substrato impregnado en condiciones que ocasionan la halogenación de la lignina (fase de desarrollo) y recuperándose de este modo el material lignocelulósico halogenado.
- 25.- Al realizar la halogenación del material lignocelulósico en las dos fases especificadas, se asegura una mejor y más igualada distribución de la lignina halogenada. Esto es
- 30.-

327525

-3-



5.- posible porque durante la fase de impregnación, la solución de reacción penetra en los intersticios interiores del material tratado y de este modo llega a estar al alcance de la totalidad del material. En consecuencia, durante la fase de desarrollo, la halogenación de la lignina ocurre sustancialmente en la totalidad del material.

10.- Además de hacer que el material lignocelulósico sea resistente al fuego, el tratamiento según la invención también proporciona al material una resistencia considerable contra el deterioro biológico ocasionado por los hongos. Esta es una ventaja adicional del invento.

15.- Es preferible que cualquier hidrohálico y/u otro ácido que quede en el substrato después del desarrollo, se neutralice antes de que el material lignocelulósico halogenado sea adicionalmente tratado.

20.- De acuerdo con una representación del invento, el reactante aplicado durante la fase de impregnación, comprende por lo menos un haluro o halógeno elemental y el desarrollo se lleva a cabo mediante contacto del substrato impregnado con un agente oxidizante. Por ejemplo, es posible usar un bromuro para la impregnación y cloro elemental como agente oxidizante para el desarrollo. En este caso el bromuro se oxidizará durante la fase de desarrollo en bromo elemental y de este modo la lignina será bromizada.

25.- La explicación anterior sobre la mayor distribución del baño halogenado que se consigue según el invento, también es básicamente correcta cuando, según la incorporación anterior, el halógeno elemental o una solución acuosa del mismo se usa en la fase de impregnación. En este caso tendrá ya lugar cierto grado de halogenación durante dicha fase, acompa-

30.-

327525



fiado por la formación de haluro de hidrógeno que en un grado considerable penetrarán y quedarán confinados en el interior de la estructura de madera o de pulpa hasta la fase de desarrollo y tratamiento con un agente oxidizante. Por ejemplo

5.- en el caso de que para la fase de impregnación se use una solución de elemento bromo, la utilización de bromo en esta fase es del orden del 25 al 35%. Cuando se inicia después la fase de desarrollo mediante la introducción de un agente para oxidizar el bromuro, el residuo bromuro hidrógeno se oxidiza

10.- a bromo elemental, llegando de este modo este último a estar nuevamente disponible para su bromización posterior. De este modo la utilización del bromo aumenta hasta un valor del 80 al 95%.

De acuerdo con otra representación del invento, dicho reaztante aplicado durante la fase de impregnación comprende un agente oxidizante y un ácido; y durante la fase de desarrollo el substrato impregnado entra en contacto con el halógeno elemental o con una solución halógena acuosa.

15.-

En una realización más del invento, la mezcla de -

20.- reacción usada durante la fase de impregnación contiene tanto haluro como agente oxidizante, siendo tal la composición de - la mezcla de reacción que no ocurre ninguna conversión apreciable de haluro en halógeno y se usa un ácido para el desarrollo. Por ejemplo, es posible impregnar con una solución acuosa bromuro/bromato y desarrollar con ácido sulfúrico, ácido hidroc

25.- clórico, ácido perclórico o cualquier otro ácido apropiado, - con lo cual se libera la formación de bromo libre de la mezcla bromuro/bromato. He aquí una vez más que la halogenación de - la lignina ocurrirá solamente en la fase de desarrollo en una

30.- forma de distribución esencialmente igualada.

327525



Todavía en otra realización del invento, la mezcla de reacción usada durante la fase de impregnación, comprende reactivos capaces de reaccionar entre sí con la liberación de halógeno elemental, seleccionándose de tal modo la composición

- 5.- de la mezcla de reacción y las condiciones de la impregnación que durante la impregnación y durante la fase de desarrollo, no exista liberación en cantidad apreciable del halógeno elemental, variando así las condiciones para inducir a los reactivos a reaccionar entre ellos mismos para liberar halógeno elemental.
- 10.-

Cuando se aplican las condiciones que, de acuerdo con esta realización pueden inducir en la fase de desarrollo, puede haber una elevación de la temperatura, una variación en la humedad, la aplicación de presión o una combinación de las mismas.

15.-

La mezcla de reacción con la cual se impregna el material lignocelulósico durante la fase de impregnación según la última incorporación, puede comprender un haluro, por ejemplo un metal alcali o un haluro de amonio, un agente de oxidación como por ejemplo un halato de metal o amonio y un compuesto capaz de modificar las condiciones físicas para liberar un ácido y por lo tanto disminuir el pH de la mezcla de reacción. Cuando la resistencia al fuego según la invención es por medio de bromización, la mezcla de reacción utilizada para la impregnación incluirá, un bromuro, por ejemplo

20.-

un metal alcali o un bromuro de amonio, un bromato, tal como por ejemplo, un bromato de metal alcali, bromato de amonio, bromato de calcio, bromato de magnesio o bromato de zinc. El ácido que libere el compuesto puede ser un ácido de Lewis como, por ejemplo, cloruro amonico o cloruro de zinc. Si un ar-

25.-

30.-

327525 : 3



- tículo o pulpa lignocelulósica se impregna con dicha mezcla a la temperatura ambiente, la impregnación no va acompañada de una reacción química perceptible y la mezcla penetra tal y como esta en el material. Cuando se calienta el material -
- 5.- posteriormente, posiblemente mediante vapor, el pH de la mezcla de reacción desciende aproximadamente a 2 -3, con lo cual el bromuro y el bromato empiezan a reaccionar recíprocamente y la lignina se bromiza. Cuando finaliza la brominación, normalmente el pH está entre 3,5 y 6,0, lo cual es un orden satisfactorio y seguro para los sólidos productos de madera.
- 10.- También es posible, de acuerdo con la incorporación últimamente mencionada, incorporar un ácido proton en la mezcla de reacción utilizada en la fase de impregnación. En este caso, el pH de la mezcla de reacción aplicado durante la fase
- 15.- de impregnación es sustancialmente de la que se exige para el desarrollo, siendo tal la composición de la mezcla de reacción, que bajo las condiciones físicas aplicadas durante la fase de impregnación, la reacción de la halogenación de la lignina es lenta comparada con el porcentaje de penetración de la mezcla
- 20.- de reacción, en el substrato lignocelulósico. Cuando se procede de esta manera, en algunos casos es posible dejar simplemente la mezcla de reacción sin variar las condiciones físicas con lo cual se permite que siga la halogenación. No obstante, en otros casos puede ser preferible variar algo las condiciones
- 25.- físicas, por ejemplo, mediante calor y/o mediante la aplicación de presión, para acelerar de este modo la reacción de la halogenación.
- 30.- Si se desea, el material tratado puede neutralizarse después de la halogenación. Esto puede ser particularmente aconsejable en el caso de la pulpa.

327525



Si se desea, la distribución igualada del reactivo empleado en la fase de impregnación en toda la estructura o pulpa lignocelulósica, puede mejorarse al realizar la impregnación en una presión reducida o al realizar el desarrollo en una presión atmosférica o superatmosférica.

5.-

Además, cuando se aplica una segunda mezcla reactiva o de reacción durante la fase de desarrollo, es posible, si se desea colocar el material lignocelulósico impregnado resultante de la fase de impregnación a presión reducida, la cual se libera después mediante la introducción de dicha segunda mezcla reactiva o de reacción.

10.-

Si se desea, el substrato lignocelulósico puede calentarse antes del tratamiento de halogenación, según el invento, y someterse a la fase de impregnación mientras está caliente.

15.-

También si se desea, el tratamiento para proporcionarle resistencia al fuego según el invento, puede ser seguido por un tratamiento superficial, por ejemplo con agentes resistentes al fuego tales como boratos. La expresión "tratamiento de superficie" significa para este caso un tratamiento que afecta solamente a la superficie del substrato o de las partículas individuales del mismo, en contraste con el tratamiento químico según el invento.

20.-

Para los fines del presente invento se ha descubierto que la bromización es particularmente útil.

25.-

La proporción de halógeno utilizado para la halogenación del material lignocelulósico depende de diversos factores tales como, por ejemplo, el halógeno usado, la naturaleza del material al que se le va a dar resistencia al fuego,

30.-

1327525



- y al grado exigido de resistencia a la llama. Para su grado de halogenación dado, el tiempo exigido para efectuar la halogenación, en general será menor cuando la lignocelulosa que va a ser tratada esté finamente triturada. Esto por ejemplo,
- 5.- es de aplicación a la madera molida o pulpa de madera y en otros casos cuando se dispone de una amplia superficie específica, tal y como por ejemplo en el caso de tratarse de hialado o cuerda, en contraste con la viruta para la fabricación de cartón o con las chapas de madera o madera para estructuras.
- 10.-
- Los ejemplos de agentes oxidizantes que pueden utilizarse en el proceso según el invento son una solución acídica acuosa de halatos álcali tales como bromatos o cloratos, una solución acídica de bromato, cloro elemental o una solución acuosa del mismo, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, dicromato ácido de sodio o potasio, ácido crómico y muchos otros. Esta lista no limita de ningún modo los agentes sino que pueden utilizarse muchos otros agentes oxidizantes.
- 15.-
- 20.- Como se ha mencionado antes, la halogenación de la lignocelulosa por medio de soluciones acuosas capaces de producir halógeno elemental en el lugar de origen, tales como la solución acídica bromuro/bromato, es conocida de la Patente de Israel nº 15.481 y las patentes correspondientes de otros países. Sin embargo, la diferencia básica y decisiva entre el procedimiento de la anterior patente de Isaraél y el del presente invento, es que en el primer caso la halogenación se realiza en una fase que entraña todas las desventajas que se han mencionado anteriormente, mientras que en el
- 25.-
- 30.- último caso la halogenación se efectúa en dos fases que pro-

327525

3



ducen una mejor distribución del halógeno enlazado a través del corte transversal de los artículos o pulpas tratados, con ninguna concentración o una pequeña concentración desigual desde la superficie al núcleo.

5.- El invento queda ilustrado por los siguientes ejemplos, pero sin limitarse a los mismos.

EJEMPLO 1

10.- En una vasija de presión se colocan muestras de madera que tengan unas dimensiones de 645,16 mm<sup>2</sup> y 152,4 mm de largo, vaciándose dicho recipiente a una presión en la gama de 0,1 a 500 mm. de mercurio y esta presión se mantiene durante períodos mínimos de 1 minuto. Para mejorar la retirada de la humedad de la madera, el vacío puede suspenderse y reanudarse a intervalos durante varias veces. Después se  
15.- suprime el vacío mediante la introducción de las respectivas soluciones de reactivos de tratamiento enumerados en la columna 1 de la Tabla 1 que se inserta a continuación. Debido a la presión reducida, la solución de tratamiento penetra en los intersticios interiores de la madera. Para intensificar  
20.- adicionalmente la impregnación, se aplica la presión después de finalizar la primera fase de reactivación a un nivel que esté acorde con la relación de los recipientes de presión. Se han considerado útiles las presiones de 0,2 a 20 Kg/cm<sup>2</sup> aplicadas.

25.- Después de finalizada la impregnación se suspende la presión se retira el exceso de solución, y si se desea, la madera se somete a una operación de secado, por ejemplo, mediante diversos ciclos de vacío y suspensión del vacío.

30.- En la segunda fase, las muestras previamente tratadas se someten una vez más al vacío del mismo modo que en la

327525



- primera fase y se introduce en el recipiente de vacío cualquiera de los diversos reactivos químicos relacionados en la segunda columna de la Tabla 1. Se aplica presión para difundir adicionalmente la segunda fase de solución en los intersticios interiores de la madera. Cuando la oxidación produce un residuo ácido, se recomienda un segundo vacío y suspensión del mismo con un álcali para neutralización. La neutralización puede conseguirse con borax, ácido bórico o una mezcla de los mismos, fosfato de sodio o amonio, carbonato sódico, hidróxido de calcio, etc.
- 5.-
- 10.-

Las muestras tratadas se exponen a las llamas y se encuentra que han incrementado su resistencia a la inflamación.

De acuerdo con el presente ejemplo los reactivos usados en cada fase y los resultados obtenidos son los que se indican en la siguiente Tabla 1:

15.-

T A B L A - 1

	<u>Fase I</u>	<u>Fase II</u>	<u>Resistencia al fuego después de filtraje en agua.</u>
	NaBr	Ninguno	Solamente una leve mejora
20.-	NaBr	KBrO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mejora considerable
	NaCl	Ninguno	Ninguna mejora
	NaBr+NaBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Considerable mejora
	NaBrO <sub>3</sub>	NaBr+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "
	MgBr <sub>2</sub>	HBr+HBrO <sub>3</sub>	" "
25.-	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaBr+NaBrO <sub>3</sub>	" "
	Mg(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HBr	" "
	NaBr+NaClO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "
	agua de bromo	KBrO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "
	NH <sub>4</sub> BrO <sub>3</sub>	HBr+HCl	" "
30.-	KBrO <sub>3</sub> +Br <sub>2</sub>	agua H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "

327525

3



	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaBr	NaBrO <sub>3</sub>	Considerable mejora
	NaBr	KMnO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "
	NaBr	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "
	NaBr	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "
5.-	NaBr	Cl <sub>2</sub> agua	" "
	NaBr	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "
	NaBr	Cloroaminas	" "
	NaBr	Clorotriacinas	" "
	NaCl+NaBr	NaBrO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	" "

10.- A la pulpa lignocelulósica se aplica el mismo tratamiento. Los tratamientos de vacío y de presión pueden no ser necesarios en el caso de la pulpa. La pulpa final se lava y neutraliza con una mezcla líquida de cal u otras adiciones alternativas de material y después se forma en hojas o planchas mediante presión. Estas muestras también se encuentran que son resistentes al fuego cuando se hace la prueba de someterlas a la llama.

15.- Por ejemplo una pulpa de madera desmenuzada que contenga después del tratamiento según la invención, de un 7 a un 18% por peso de bromo enlazado, producirá un papel que no se prenderá cuando se le aplique una cerilla.

20.- Las muestras de control se preparan suspendiendo el vacío primeramente aplicado con una solución capaz de ocasionar la halogenación en una fase y que contenga la cantidad exigida de agente brominizador. Se descubre que estas muestras han aumentado además su resistencia al fuego. Sin embargo, cuando se cortan capas milimétricas de las muestras, comenzando en el exterior y continuando hacia el interior, se encuentra que la distribución del halógeno es mucho más elevada en la superficie y totalmente baja en una posición a varios milímetros de

327525



la superficie. Cuando se ha conseguido la resistencia al fuego mediante el método de este invento, la distribución del halógeno en la muestra es más uniforme a través de un corte transversal equivalente.

5.-

EJEMPLO 2

Planchas de 3 mm. de espesor de pino de Ponderosa, que pesaban cada una de ellas 140 gramos, fueron calentadas - hasta que se secaron a una temperatura de 105 a 110° Centígrados. Posteriormente las planchas se impregnaron a 20° Centígrados, durante 30 segundos, con una solución acuosa que contenía 141,4 g/l de NaBrO<sub>3</sub>, 96 g/l de NaBr y 5 g/l de Ultravon JU. Las planchas absorbieron el 30% por peso de la solución, calculado en el peso en seco de la madera.

10.-

15.-

Después de la impregnación, las maderas se secaron a 105° Centígrados durante 30 minutos y entonces se sumergieron en una solución de 2N N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante un minuto. Posteriormente las planchas empapadas se introdujeron en una solución acuosa de borato sódico al 5%. Y después se secaron y se probó su resistencia al fuego. La prueba realizada según las Normas Británicas 476-53 mostraron una relación de la Clase 1 de extensión de la llama.

20.-

25.-

Se construyeron paneles de madera terciada de 10 mm. de espesor, usando las dos planchas externas tratadas como se ha descrito anteriormente y la capa interior de 4 mm. de espesor de plancha no tratada. El panel de madera terciada se construyó de manera convencional pegándolo con adhesivo y por presión a calor en una prensa de madera contrachapada.

Los paneles resultantes tenían la misma proporción de dispersión de las llamas que los paneles individuales.

30.-

EJEMPLO 3

Tres kilogramos de virutas de Okumé fueron rociadas -

327525



- 5.- con 2,4 kg. de una solución acuosa que contenía 114 gramos de bromuro amónico, 70 gramos de sulfato anhidro de aluminio -  $Al_2(SO_4)_3$  y 30 gramos de cloruro sódico. La solución tenía un pH de 3,6. Después de empapar suficientemente las virutas, se sometieron a vapor durante 30 minutos en una vasija de vapor cerrada a 110° Centígrados y después se secaron hasta que tuvieron un contenido de humedad del 2 ó 3% en la misma temperatura. El pH del agua extraída de las virutas fué del 4,4. Con este tratamiento para resistencia al fuego se finalizó el tratamiento según la invención.
- 10.-

- Para construir un tablero acabado las virutas se rociaron después con 480 ml. de una solución de formaldehído-urea comercial conteniendo un 50% por peso de los sólidos. Después se formó una capa a guisa de estera con las mismas y se presionó a 130° Centígrados durante 8 minutos a una presión de 19 kgs/cm<sup>2</sup>.
- 15.- El tablero de partículas obtenido de esta manera tenía una gravedad específica de 0,65 g/cm<sup>2</sup>. La resistencia a la flexión - fué de 135 kg/cm<sup>2</sup>, que era similar a la resistencia a la flexión de un tablero de partículas preparado exactamente del mismo modo, con las mismas virutas, sin el tratamiento previo de resistencia al fuego.
- 20.-

La prueba de inflamabilidad según las Normas Británicas 476-53 mostraron en las muestras de este Ejemplo una relación de 1ª Clase de dispersión de la llama.

25.-

#### EJEMPLO 4

- Se suspendieron 680 gramos de pulpa de la clase de tablero de fibra secada al horno en 30 litros de agua. En la fase primera de impregnación, 79 gramos de bromuro sódico disueltos en un litro de agua se añadieron a la suspensión de pulpa, que después se agitó durante 15 minutos. En la segunda, la
- 30.-



327525

- fase de desarrollo, 15 litros de agua conteniendo 7,34 gramos de cloro por litro se añadieron a la suspensión que se estaba agitando vigorosamente. Después de agitarla durante 50 segundos se finalizó la bromización y entonces se añadieron a la suspensión 90 gramos de polvos de hidróxido de calcio seco. Después la suspensión se vertió en un aparato apropiado para la fabricación de tableros en capas y se presionó en húmedo hasta que tuvo un contenido de humedad del 120%. En la capa húmeda, que pesaba 1100 gramos, se vertió una cantidad de 200 mls. de una solución que contenía 8,2 gramos de borax anhidro y 9,8 gramos de ácido bórico. Después se presionó la capa en caliente durante 1 minuto a una temperatura de recubrimiento de 180° Centígrados y a una presión de 42 kg/cm<sup>2</sup>, durante 4 minutos a una presión de 3,5 kg/cm<sup>2</sup> y durante 6,5 minutos a una presión de 10 kg/cm<sup>2</sup> y 180° Centígrados. Las tablas de fibra prensada obtenidas se calentaron posteriormente en un horno durante 4 horas a 150° Centígrados. Se probó después la inflamabilidad de las planchas según las Normas Británicas 476-53 y se obtuvo una proporción de dispersión de la llama de 1ª Clase.
- 20.- EJEMPLO 5
- Tres kilogramos de planchas de madera de pino, que tenían una gravedad específica de 0,4 g/cm<sup>3</sup> y unas dimensiones de 15 x 30 x 3 cm. se colocaron en un autoclave de una capacidad de 10,5 litros. El autoclave se sometió a vacío a una presión de 0,1 atmósferas y posteriormente se relleno con una solución que contenía 240 gramos de NaBr, 340 gramos de NaBrO<sub>3</sub> y 150 gramos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una presión de 5 atmósferas. Después de 10 minutos de aplicación de presión el exceso de solución se retiró rápidamente. Esto completó la primera parte, la fase de impregnación, durante la cual solo tuvo lugar una parte de la

327525



reacción. La segunda, la fase de desarrollo, comprendía la introducción de vapor en el autoclave a una temperatura de 115º Centígrados. El vapor se mantuvo durante 30 minutos. Después se suspendió el vapor y se relleno el autoclave con una solución de borax al 15% durante 15 minutos. Se retiró después el exceso de la solución de borax, se sacaron las planchas de madera y se procedio a su secado.

5.- Se probaron muestras de la madera tratada para su inflamabilidad siguiendo las Normas Británicas 476-53, indicando una dispersión de la llama de la Clase Primera.

10.- También se probaron las muestras de la madera así tratada para sus resistencias a los hongos según las normas de la American Society for Testing Materials, (ASTM) D-1413-56T y D-2017-62T, usando como prueba de los hongos un subcultivo de Poria multicolor Murr. Mientras que las muestras de control no bromizadas estaban cubiertas de hongos después de una semana, las muestras bromizadas no estaban afectadas en absoluto después de seis meses.

EJEMPLO 6

20.- Tres kilogramos de planchas de madera de pino similares a las del Ejemplo 5 fueron tratadas exactamente del mismo modo que en el Ejemplo citado, pero en este caso no se introdujo vapor en el autoclave durante la segunda fase. En lugar del vapor, las planchas de madera se dejaron en el autoclave con la solución durante 7 horas y después se procedió como en el mencionado Ejemplo 5. Las pruebas de las muestras tratadas dieron resultados similares a los de dicho ejemplo.

N O T A

30.- La Patente de Invención que se solicita para España, por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación deberá

327525



- recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION DE ARTICULOS O PULPA LIGNOCELULOSICOS", con Prioridad de la demanda de Patente en Israel nº 23.810, de fecha 25 de Junio de 1.965 y demanda de Patente en Israel nº 25.260, de fecha 27 de Febrero de 1.966.
- 5.- a nombre del Estado de Israel, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 10.- 1ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, caracterizado porque el substrato lignocelulósico se impregna en primer lugar con un reactante o mezcla de reacción capaz de participar en una reacción de halogenación de la lignina (fase de impregnación), desarrollándose después el substrato en condiciones que ocasionan la halogenación de la lignina (fase de desarrollo) y recuperándose el material lignocelulósico así halogenado.
- 15.- 2ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según la reivindicación 1ª, en el cual se neutraliza cualquier ácido restante en el material lignocelulósico halogenado después de la fase de desarrollo.
- 20.- 3ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el cual el reactante aplicado durante la fase de impregnación, - comprende por lo menos un haluro o halógeno elemental y el desarrollo se lleva a cabo por contacto del substrato impregnado
- 25.- con un agente oxidante.
- 30.- 4ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según la reivindicación 3ª, en el cual dicho haluro es un bromuro y dicho agente oxidizante es un cloro elemental o una solución acuosa del mismo.
- 5ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pul-

327525



- 5.- pa lignocelulósicos, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el cual el reactivo aplicado durante la fase de impregnación, comprende un agente oxidizante y un ácido y el substrato impregnado entra en contacto con el halógeno elemental o con una solución halógena acuosa.
- 6ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el cual la mezcla de reacción usada durante la fase de impregnación, contiene tanto un haluro como un agente oxidizante, siendo tal
- 10.- la composición de la mezcla de reacción que no tiene lugar una conversión, apreciable de haluro en halógeno, utilizándose un ácido para el desarrollo.
- 7ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el
- 15.- cual la mezcla de reacción usada durante la fase de impregnación, comprende reactivos capaces de reaccionar entre ellos mismos con la liberación de halógeno elemental, siendo así elegidas la composición de la mezcla de reacción y las condiciones de la impregnación para que durante la fase de impregnación no se li-
- 20.- beren cantidades apreciables de halógeno elemental, variándose las condiciones durante la fase de desarrollo para inducir a los reactivos a reaccionar uno con otro para liberar halógeno elemental.
- 8ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según la reivindicación 7ª, en el que la
- 25.- mezcla de reacción contiene por lo menos un haluro, por lo menos un halato y cuando menos un ácido desarrollado mediante calor de un compuesto.
- 9ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según la reivindicación 7ª, en el que el -
- 30.-

327525



pH de la mezcla de reacción aplicada durante la fase de impregnación es sustancialmente el que se exige para el desarrollo, siendo tal la composición de la mezcla de reacción que en las condiciones físicas aplicadas durante la fase de impregnación la reacción de halogenación de la lignina es lenta comparada con el porcentaje de penetración de la mezcla de reacción en el substrato lignocelulósico.

5.-

10ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según la reivindicación 9ª, en el cual durante la fase de desarrollo se modifican de tal modo las condiciones físicas para acelerar la reacción de halogenación.

10.-

11ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según cualquiera de las reivindicaciones 7ª y 10ª, en la cual la fase de desarrollo comprende la vaporización del material impregnado.

15.-

12ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que en la fase de impregnación el material lignocelulósico es en primer lugar sometido a presión reducida y en esta fase entra en contacto con el reactivo de la fase de impregnación.

20.-

13ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se aplica presión elevada durante la fase de desarrollo.

25.-

14ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulosicos, según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que se bromiza el material lignocelulósico.

30.-

15ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el bromuro y el bromato se aplican al material lignocelulósico.

16ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según las reivindicaciones precedentes, en el que

327525



con posterioridad a la fase de desarrollo, el substrato lignocelulósico halogenado se somete a tratamiento de superficie.

5.- 17ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según la reivindicación 16ª, en el que dicho tratamiento de superficie comprende la impregnación con un agente convencional para proporcionarle resistencia al fuego.

10.- 18ª.- Procedimiento de halogenación de artículos o pulpa lignocelulósicos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el substrato lignocelulósico, se somete a la fase de impregnación mientras está caliente.

19ª.- "PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION DE ARTICULOS O PULPA LIGNOCELULOSICOS".

15.- Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria descriptiva que consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sóla cara.

Madrid, 3 JUN. 1966

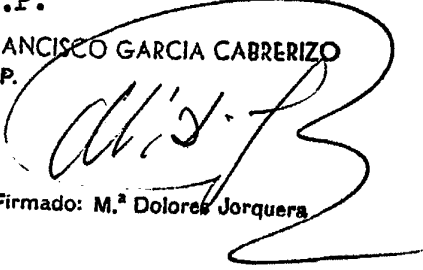
ESTADO DE ISRAEL

Ministerio de Comercio e Industria

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.

  
Firmado: M.ª Dolores Jorquera