

389641

PATENTE DE INVENCION

File: FMC 5396.

EXAMEN TECNICA
CLASE 209
SUBCLASE 4

389641

Memoria Descriptiva

sobre:



PROCEDIMIENTO PARA IGNIFUGAR UNA ESTRUCTURA CELULOSICA.

Solicitante FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, N.Y., EE.UU. de A.

El problema de producir estructuras de celulosa que no sean fácilmente combustibles ha sido objeto de extensos estudios durante muchos años. El problema es cómo introducir un material ignífugo en la celulosa a un precio suficientemente bajo que



justifique la ventaja ganada, sin sacrificar las propiedades deseadas de la estructura de celulosa, como son la resistencia y aspecto. Además, cuando la celulosa se expone a la acción de la intemperie, como

5. ocurre con la madera en aplicaciones estructurales y en tejidos de algodón cuando se utiliza para tiendas de campaña y lonas alquitranadas, el agente ignífugo debe sobrevivir a los riesgos de la intemperie.

Tanto el radical de fosfato como los

10. halógenos de cloro y bromo tienen utilidad bien conocida en composiciones ignífugas, habiéndose empleado profusamente para dicho fin, por separado y en combinaciones. Además, también es bien conocida la utilidad de las sales de metales pesados de ácido fosfórico en la ignifugación. El problema ha sido siempre

15. el de combinar éstos y otros materiales con propiedades ignífugas de modo que se cumplieran los requisitos de bajo costo, incluyendo tanto el costo original como el de aplicación, con la utilidad del resultado

20. final deseado.

Se sabe que los esteres orgánicos de ácido fosfórico, v.g. fosfato de tricresilo, inducen propiedades ignífugas en las composiciones en que se incluyen, y más aún cuando las partes orgánicas se ha

25. logenan con cloro o bromo. Las sales metálicas y otras sales de esteres de fosfato monoácido y/o diácido se han utilizado por su combinación de propiedades ignífugas y plastificantes, vease la patente estadounidense nº 2.202.124, de fecha 23 de mayo de 1.940, empleando dichas sales de ácido fosfórico diametálico como

30.



5. pirorretante y plastificante para la celulosa; o la patente estadounidense nº 2.933.402 de fecha 19 de abril de 1.960, empleando sales de metales pesados de ácido di(β -cloroetil)fosfórico para fines similares en filamento de acetado de celulosa. Se han empleado sales similares en lubricantes ; vease por ejemplo, la patente estadounidense nº 3.000.821 de fecha 19 de septiembre de 1.961.

10. A pesar de que la literatura nos enseña que las sales metálicas de esteres de fosfato ácido inducirán ignifugación a las estructuras celulósicas, los intentos realizados para emplearlas han dado resultados deficientes. El costo de aplicación en disolventes orgánicos y la deficiente resistencia general a la intemperie de la sal pese a indicaciones
15. en las patentes estadounidenses nº 2.202.124 y 2.933.-402 han disuadido de continuar con la experimentación.

20. Nosotros hemos descubierto que las sales de metales pesados de ésteres de fosfato ácido se pueden emplear económicamente para inducir ignifugación a las estructuras celulósicas con resistencia a la acción de la intemperie, por ejemplo en la madera y tejidos de algodón, preparando nuevos compuestos que son complejos amoniacales de sales de metales
25. pesados de ésteres de fosfato ácido donde hay disponibles de 1 a 2 hidrógenos por cada fósforo para formar sales, y los grupos de esteres orgánicos tienen un promedio de por lo menos 3 átomos de carbono por grupo ester, donde hay presente un halogeno,



y 4 donde no hay halógeno. El índice superior para los átomos de carbono en los grupos ésteres depende de la naturaleza de los grupos ésteres y del grado y tipo de halogenación. Para los grupos alquilos,

5. el límite superior se puede expresar como átomos C - átomos Cl - átomos 2(Br) = 6; para grupos arilos átomos C - átomos Cl - átomos 2(Br) = 10.

Los complejos se disuelven en agua y las soluciones se utilizan para impregnar las estructuras celulósicas. Las estructuras se secan después a temperaturas suficientemente elevadas para que se desprenda el amoníaco. El secado por aire es suficiente pero es preferible emplear algo de calor para acelerar la elaboración.

10.

15.

Al poner en práctica el presente invento, la materia prima es de un éster de fosfato ácido, donde uno o dos de los tres hidrógenos activos del ácido fosfórico se reemplazan por el residuo de un alcohol o fenol. La elección de radicales orgánicos del compuesto hidroxil esterificante está limitada por la necesidad de que el compuesto final sea resistente a la lixiviación por agua y actúe como pirorretardante.

20.

25.

Los radicales alquilos sin sustituir y sustituidos con alcoxi, utilizados en el éster, deberán tener un promedio de por lo menos 4 átomos de carbono para asegurar una debida resistencia a la acción de la intemperie, y no pueden tener un promedio superior a 6 carbonos; por encima de esta cifra la ignifugación inducida por la parte del fosfato

30.



389 641

metálico del compuesto se ve contrarrestada por el contenido de carbono-hidrógeno de los grupos alquilos.

No obstante, si los grupos alquilos se sustituyen como halogeno tal como cloro o bromo, el límite inferior

5. es de 3 átomos de carbono y se puede tolerar más carbono en el límite superior. Una fórmula que se puede emplear para calcular el carbono máximo permitido en grupos de ester de alquilo es:

Atomos C - átomos Cl - átomos 2(Br) = 6.

10. Con compuestos arilos, la fórmula es:

Atomos C - átomos Cl - átomos 2(Br) = 10.

Los ésteres de fosfato ácido se pueden preparar empleando una variedad de métodos conocidos.

15. Estos comprenden: (1) hidrólisis de ésteres de fosfato completo o de alquilo o arilo fosforoclorhidratos; (2) deshidratación de mezclas de alcoholes y ácido fosfórico para producir monoésteres; (3) reacción de ácido polifosfórico con un alcohol o un fenol para producir principalmente monoéster; (4) reacción de un alcohol o fenol P_2O_5 para producir una mezcla generalmente equimolar de monoéster y diéster. Nosotros preferimos este último método, puesto que es mucho más económico.

20. Los ésteres halogenados se pueden preparar a partir de alcoholes o fenoles halogenados, bien se puede halogenar el éster del ácido.

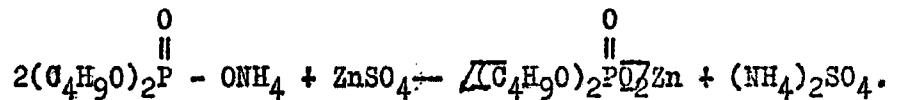
25. Los ésteres parciales se hacen reaccionar entonces con un compuesto de metal pesado que forme un complejo con amoniaco. Esto se consigue con un gran número de metales pero, a pesar de ser teóricamente útiles los metales indicados a continuación no son útiles desde un punto de vista económico: cobalto, ni-

389 641



- quel, telurio, rutenio, plata, cadmio, renio, osmio, iridio, paladio, oro y mercurio (aún cuando una cantidad muy pequeña de mercurio resulta útil si se ha de proteger madera contra los hongos así como contra la llama). Los metales económicamente apropiados comprenden: hierro, cromo, maganeso, cobre, circonio y cinc. Los dos últimos dan tratamiento con un mínimo de color y, por consiguiente, son los preferibles, siendo el cinc el metal de elección en terrenos económicos,
5. El cobre, que es un agente antifúngico, es un metal de elección a pesar de su color, debido a su doble papel.

- Las sales se pueden preparar convenientemente haciendo reaccionar los ésteres ácidos con óxidos metálicos, hidróxido, sulfuros, o carbonatos de metal, o por doble descomposición de sales, v.g.
- 15.



20. Después de la formación de la sal, la formación del complejo se realiza añadiendo amoníaco suficiente para formar el complejo hidrosoluble.

- La impregnación de artículos que se han de someter al tratamiento se puede realizar de diversos modos y existen muchas variables. Algunas de estas variables son:
- 25.

- (1) Concentración y Cantidades. - La cantidad de sal que se ha de depositar en el artículo sometido a tratamiento, basada en el peso seco del artículo, es muy variable. Para ignifugación, la cantidad se fija so
- 30.

389641



bre niveles económicos que pueden ser variables, dependiendo del servicio. Los artículos que tienen una relación relativamente elevada entre la superficie y el volumen exigirán mayores grados de aplicación que los artículos masivos. Las impregnaciones utilizadas para obtener propiedades de conservación pueden exigir una menor concentración de sal que para obtener ignifugación.

Habiendo fijado la cantidad de sal conveniente por unidad de peso del artículo en tratamiento, la concentración de la solución impregnante variará con la capacidad de absorción del artículo, profundidad del tratamiento deseado y método de aplicación. Así, la impregnación por presión o vacío puede exigir una menor concentración que la impregnación por inmersión, y a su vez, la inmersión menos que la aspersion superficial.

En un tratamiento al vacío de tablas de ripia, la capacidad absorbente varió del 50 al 150 % del peso de las tablas de ripia. Las concentraciones de la solución impregnante variaron de 15,5 % al 2 %. Los niveles de impregnación de sal seca en tablas de ripia variaron del 1 al 20 %.

(2) Temperatura.- La impregnación se ha realizado principalmente a la temperatura ambiente. Las temperaturas más elevadas aumentarán la solubilidad de la sal y acelerarán el proceso de impregnación. No obstante, la temperatura durante la impregnación no deberá exceder de 70°C., puesto que por encima de esta temperatura pueden verse afectadas las propiedades de resistencias

389641



y otras propiedades del artículo tratado.

- (3) Presión. - Se puede emplear vacío y presión para ayudar a la impregnación. De un modo similar, el artículo tratado se puede secar al vacío para eliminar agua y amoníaco desprendido.
- 5.
- (4) Tiempo. - No existen razones de elaboración para especificar el tiempo de una forma estricta, a no ser aquellas razones impuestas por una productividad económica.
10. (5) Equipo. - Se utilizan recipientes de inmersión, recipientes de impregnación por presión y secadoras para llevar a cabo las impregnaciones en la industria. Los detalles de diseño del equipo o aparato de elaboración no forma parte de este invento.
15. Una vez que se ha realizado la impregnación deseada, se elimina el agua de los artículos impregnados por deshidratación con aire, por ejemplo induciendo corrientes de aire; por calor, o mediante una combinación de corrientes de aire y calor.
20. Es importante eliminar el agua y el agente acomplejante, o el tratamiento no resistirá la acción de la intemperie.
- Nosotros hemos impregnado diversos artículos de madera, tales como tablas de ripia, tablas de chilla, vigas, y otros elementos estructurales, así como lonas para tiendas de campaña y otros productos textiles, con concentraciones variables de complejo. Evidentemente se mejora la ignifugación con niveles en aumento de aditivo, perteneciendo iguales los
- 25.
30. demás factores.

389641



Tanto la sustitución con cloro como en particular con bromo en los ésteres contribuye notablemente a mejorar la ignifugación; cuando se deseen niveles bajos de absorción por razones mecánicas, se obtienen los mejores resultados con ésteres halogenados. La utilidad de estos halógenos para esta finalidad es lógicamente bien conocida.

Los ejemplos del invento expuestos a continuación se indican a título de ilustración y no a título de limitación:

EJEMPLO 1

Un matraz de 3 litros se dotó de termómetro de marmita, condensador, agitador y aparato para añadir P_2O_5 que comprendía un matraz Erlenmeyer de un litro conectado al brazo lateral del matraz por medio de un tubo de boca ancha con una mordaza para regular la proporción de adición de P_2O_5 . Se cargó n-butanol (777 gramos, 10,5 moles) en el matraz, que se purgo con nitrógeno y se refrigeró en un baño de hielo. El P_2O_5 (497 gramos 3,5 moles) se añadió en 105 minutos a 35-50°C. La mezcla se calentó a 70°C., se mantuvo a 70°C. por espacio de 15 minutos, y después se dejó enfriar a la temperatura ambiente. El producto era una solución ligeramente turbida de un color ambar ligero. Su peso equivalente al punto final de la fenolftaleína fué de 143.

Una cantidad equivalente (143 gramos) de ácido fosfórico mono/dibutílico se disolvió en 369 gramos de agua y 59 gramos (1,0 mol) de NH_4OH concentrado para producir 571 gramos de solución de



- sal de amonio. Se añadió una solución de sulfato cúprico (400 gramos de solución al 20 %. 0,5 mol) en 40 minutos a 28-31°C. para producir una suspensión de color azul pálido de la sal cúprica. Se añadieron
5. dos moles de NH_4OH concentrado (117 gramos), pero no disolvieron el precipitado completamente. De los 1088 gramos de suspensión se emplearon 84 gramos para experimento de solubilización. Al añadir 28 gramos de
10. NH_4OH concentrado al resto de la suspensión se completó la solubilización y se obtuvieron 132 gramos de solución color azul oscuro. La solución contenía un 2,17 % de fósforo, 2,84 % de cobre, 3,85 % de amoníaco, y 5,9 % de sulfato amónico. Como el peso equivalente de la mezcla ácida componente era de 143, el promedio
15. de peso molecular del fosfato mono/dibutílico cúprico (exento de amoníaco) es de 347,5. La concentración de sal cúprica, expresada sobre esa base, fué del 15,5 %.

- Se cortaron tablas de cedro del extremo
20. más grueso del árbol en listones de 12,5 cm. por 12,5 mm. Los listones se secaron simplemente por aire antes de la impregnación. Las pruebas realizadas demostraron aproximadamente una eliminación del 7 % de humedad a 50°/25 mm.

25. La impregnación con la solución de sal cúprica se efectuó por inmersión en la solución, vacío a 25 mm. y liberación del vacío. El ciclo se repitió 5 veces. Se realizaron cuatro de dichas impregnaciones de tablas empleando solución saturada, y se efectuaron
30. impregnaciones tradicionales empleando solución

389641



En el caso de muestra sin tratar, tres muestras de 6 ardieron a un promedio de velocidad de 7 cm. por minuto. Todas las muestras tratadas no ardieron.

TABLA I

Pruebas de combustión con tablas de cedro impregnadas.
con fosfato mono/dibutílico cúprico.

A. Muestras no tratadas

	<u>Timepo de combustión</u>	<u>Longitud quemada</u>	<u>Valoración</u>
a)	63 segundos	7,6 cm.	Ardía
b)	85 segundos		S.E.
c)	33 segundos		S.E.
d)	72 segundos	7,6 cm.	Ardía
e)	60 segundos		S.E.
f)	61 segundos	7,6 cm.	Ardía

Promedio de velocidad de combustión 7cm/min

B. Muestras tratadas

	<u>% de sal Cu</u>	<u>Timepo de combustión</u>	<u>Longitud quemada</u>	<u>Valoración</u>
D510-141-21	1,93	27 segundos	0	No ardía
-141-25	2,44	20 segundos	0	No ardía
-140-37	3,63	15 segundos	0	No ardía
-140-44	4,70	12 segundos	0	No ardía
-137-31	7,90	15 segundos	0	No ardía
-140-29	7,90	7 segundos	0	No ardía
-137-39	8,35	13 segundos	0	No ardía
-104-23	13,1	0 segundos	0	No ardía



* El "tiempo de combustión" indicado para muestras no combustibles o muestras que no ardían es el tiempo en que la muestra tubo llama después de haberse quitado la fuente de llama.

5.

EJEMPLO 2

Un equivalente de la solución de fosfato mono/dibutílico amónico del ejemplo 1 se precipitó añadiendo 400 gramos de sulfato de cinc acuoso al 25 %.

10. El precipitado blanco se disolvió añadiendo hidroxido de amonio y la impregnación y secado se realizó igual que anteriormente para introducir una serie de tablas que contenían de un 3,3 % a un 11,8 % de la sal de cinc. Todas las tablas eran incombustibles a excepción de la tabla al nivel más bajo de impregnación. Esta tabla se valoró como "alto extinción".
- 15.

EJEMPLO 3

20. Se realizaron impregnaciones de tablas de cedro con sal de cobre y de cinc según se ha descrito anteriormente. Se prepararon 12 tablas impregnadas con la sal de cinc en gama de 1,4 % a 7,25 % en peso junto con 15 tablas impregnadas con la sal de cobre a niveles de impregnación que variaban del 2,5 al 12,1 %. Cada una de estas tablas se sometieron a una exposición a la acción acelerada de la intemperie que comprendía 10 ciclos, cada uno de los cuales consistía en inmersión en agua a 60°C. durante 8 horas, seguido de secado en estufa a 60°C. durante 16 horas. Cada tabla se sometió después a la prueba de combustión, ASTM D635. De las 12 tablas tratadas con sal de cinc
- 25.
30. 10 eran de "autoextinción", y dos eran "combustibles",

380647



Los niveles de impregnación de las dos tablas "combustibles" eran del 1,5 y 1,6 %. Las 15 tablas tratadas con sal de cobre eran de "autoextinción".

EJEMPLO 4

5. Para esta preparación se utilizó el procedimiento y el aparato descrito para el derivado butílico. Se cargó propileno clorohidrina (850,5 gramos, 9 moles) en el matraz y se añadieron 426 gramos (3 moles) de P_2O_5 a 50-60°C. en cuatro horas. La mezcla se mantuvo a 50°C. hasta el día siguiente. El peso equivalente al punto final de la fenolftaleína era de 160,1. El producto era soluble en un peso igual de agua.

10. El ácido libre (160 gramos, 1,0 equivalente) se disolvió en 400 cm³ de agua y se trató con 15. 59 gramos (1,0 mol) de NH_4OH concentrado (29 % de NH_3) para obtener una solución que tenía un pH de 5. Se añadieron a la solución 323 gramos (0,5 mol) de solución de $ZnSO_4$ al 25 % para formar una suspensión de color canela claro de la sal de cinc. La sal se solubilizó añadiendo 168 gramos de NH_4OH concentrado. La 20. solución turbida se filtró para separar los sólidos en suspensión, después se diluyó para formar una solución al 10 % de fosfato mono/dicloropropílico de cinc (promedio de peso molecular 383,4). Una parte de la solución se diluyó hasta alcanzar una concentración del 5 25. % y una parte a una concentración del 2,5 %. Las soluciones se emplearon para impregnar tablas de cedro. Se separaron 18 tablas que variaban en captación entre el 1,3 y 21,0 % y se sometieron a la prueba de intemperie del ejemplo 3. Todas las tablas fueron de "auto 30.



extinción".

EJEMPLO 5

Se repitió el ejemplo 4 empleando fosfato di(2,3-dibromopropílico) de cinc como fosfato metálico-orgánico. Todas las tablas producidas se valoraron en la prueba como "incombustibles".

EJEMPLO 6

Se trató ácido fosfórico mono/dibutílico mezclado, preparado como en el ejemplo 1 (486 gramos), con 284 gramos de cloro gaseoso a 30-50°C. bajo activación ultravioleta. El aumento de peso fué de 135 gramos y el peso equivalente del producto fué de 143 gramos después de haberse extraído los gases disueltos por vacío. Después de un lavado con un peso igual de agua, y después de haberse secado, el peso equivalente fué de 154.

Un equivalente en gramos de éste ácido (154 gramos) se disolvió en 400 gramos de agua y 59 gramos de NH_4OH al 29 %. La solución se diluyó adicionalmente hasta alcanzar 1.856 gramos con agua para producir una solución de 10 % de la sal de cinc mezclada.

Se impregnaron tablas de cedro con soluciones amoniacales, según se ha descrito anteriormente, para obtener una serie de tablas que variaban en aumento de peso en seco entre un 3 y un 12 %. Después de someterse a condiciones de intemperie severas según el ejemplo 3, las pruebas de combustión dieron por resultado una valoración de "autoextinción" con todas las muestras. La longitud máxima de combustión



fué de 25 mm.

EJEMPLO 7

Se preparó ácido fosfórico mono/difenilico mezclado tratando 988 gramos de fenol fundido gradualmente con 497 gramos P_2O_5 , con N_2 a 50-55°C. Se continuó calentando hasta que se hubo disuelto prácticamente el P_2O_5 . El producto (equivalente neutro 184,5) cristalizó gradualmente al almacenarse.

El producto se disolvió en solución de hidroxido de amonio, se precipitó con $ZnSO_4$, y se volvió a disolver con amoniaco según costumbre.

La impregnación e interperación se realizó igual que anteriormente. De 11 tablas cuyo aumento de peso varió entre un 3 y un 13 %, se valoraron todas en "autoextinción". La longitud máxima de combustión fué de 3,2 cm.

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento correspon



de a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, Ser. No. 23.479 de 27 de marzo 1970, acogiendo-se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA IGNIFUGAR UNA ESTRUCTURA CELULOSICA, caracterizándose por lo siguiente:

5. tuye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA IGNIFUGAR UNA ESTRUCTURA CELULOSICA, caracterizándose por lo siguiente:
10. 1.- Procedimiento para ignifugar una estructura celulósica, caracterizado porque se prepara una solución acuosa de un complejo de amoniaco hidrosoluble de una sal de un metal pesado, preferiblemente cinc o cobre, capaz de formar complejo con amoniaco y un éster parcial de ácido fosfórico con una a dos
15. moles de alcohol o fenol que contenga por lo menos 4 átomos de carbono cada uno, cuando está sin sustituir o se sustituye con alcoxi, por lo menos 3 átomos de carbono cuando se sustituye con halógenos tal como cloro o bromo y sin más átomos de carbono que los indicados
20. por la fórmula: átomos C menos átomos Cl menos átomos 2(Br) = 6 para los alquilos, y átomos C menos átomos Cl menos átomos 2(Br) = 10 para los arilos, absorbiéndose solución suficiente en la estructura celulósica para inducir en la misma propiedades ignífugas, y evaporando la masa del agua y suficiente amoniaco del complejo para precipitar el fosfato metálico-orgánico hidrosoluble en la estructura, que es resistente a la lixiliación por agua.

25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los residuos orgánicos
- 30.

ME

389641

- 6



del éster se sustituyen con cloro o bromo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal pesado de la sal en el complejo es cinc o cobre y los grupos orgánicos en el éster se eligen entre n-butilo, fenilo, propilo o butilo colorados y propilo bromado.

4.- Procedimiento para ignifugar una estructura celulósica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 6 MAYO 1971

FMC CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
D. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

ME