

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 546**

51 Int. Cl.:

C09K 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2005 E 05006204 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 1586619**

54 Título: **Formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo para materiales con contenido en celulosa**

30 Prioridad:

30.03.2004 DE 102004015356

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.02.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)
BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**BAUER, HARALD;
KRAUSE, WERNER;
SICKEN, MARTIN y
THEWES, VOLKER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 396 546 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

Formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo para materiales con contenido en celulosa.

La invención se refiere al uso de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo para materiales con contenido en celulosa.

5 A partir del documento US-A-5.389.309 se conocen formulaciones de agentes ignifugantes a base de fosfatos de diamonio para materiales textiles, madera y papel.

A partir del documento WO-A-98/24604 se conocen impregnaciones ignifugantes para madera, papel y materiales textiles a base de fosfatos de amonio, ácido fosfórico y sales solubles en agua que pueden formar sales insolubles en agua con iones fosfato.

10 El inconveniente en el caso de agentes ignifugantes basados en (poli)fosfato de amonio es el efecto de intumescencia (hinchamiento) que se inicia ya a temperaturas relativamente bajas y una solubilidad residual del polifosfato de amonio en agua de hasta 10% en peso (referido al fosfato de amonio).

15 Misión de la invención es habilitar una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo para materiales con contenido en celulosa que muestre un buen efecto ignifugante en el caso de cantidades de partida relativamente bajas sin hinchamiento y una escasa solubilidad residual en agua.

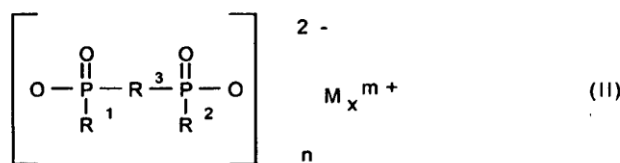
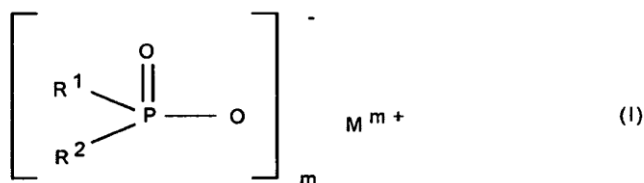
Sorprendentemente, se encontró que la solubilidad en agua de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo empleada de acuerdo con la invención es menor que los sistemas equiparables, basados en ácido fosfórico y/o fosfatos de amonio.

20 Además, se encontró una estabilidad térmica claramente incrementada frente a sistemas basados en fosfato de amonio.

Por lo tanto, objeto de la invención es el uso de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo, consistente en

25 0,1 a 99,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, caracterizado porque en tal caso se trata de uretanos, cianamida, diciandiamida, anilina, sulfonamida, biuret, alantoína, toliltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, hidantoína, derivados de hidantoína sustituidos, amidoamidina del ácido malónico, etileno-bis-5-triazona, anhídrido de glicina y mezcla arbitrarias de los mismos, y

30 0,1 a 99,9% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, caracterizado porque en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo se trata de un agente ignifugante con contenido en fósforo en partículas o de un agente ignifugante con contenido en fósforo no en partículas, y en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo en partículas se trata de una sal del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros



en donde

35 R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo; R³ significa alquileno C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, alquil C₆-C₁₀-arileno o aril C₆-C₁₀-alquileno; M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li y/o una basa nitrogenada protonada; m significa 1 a 4; n significa 1 a 4; x significa 1 a 4,

y en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo no en partículas se trata de un ácido fosfínico y/o sal del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o un ácido difosfínico y/o sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros, en donde R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado mencionado y M significa Na, K o H, así como

m significa 1;

5 n significa 1;

x significa 1, para el apresto ignifugante de papel, cartulina, cartón, materiales textiles, madera y otros materiales con contenido en celulosa, caracterizado porque en el caso del encolado en masa de papel, cartulina o cartón, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se añade a la suspensión de sustancias fibrosas; para el apresto ignifugante de materiales textiles, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se aplica sobre los materiales textiles en forma de una disolución de impregnación; para el apresto ignifugante de madera, la madera se introduce en una instalación de impregnación y se somete durante al menos 20 minutos a una presión de 50 mbar, impregnándose la madera a una presión de 16 bar durante 1 a 10 horas con una disolución de impregnación que contiene la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de las reivindicaciones 1 a 12; o para el apresto ignifugante de madera, la madera se reviste mediante procesos de inmersión, atomización o aplicación a brocha, conteniendo el componente de revestimiento a la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo.

Preferiblemente, R^1 , R^2 son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

20 Preferiblemente, R^3 significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metilfenileno, etilfenileno, terc-butilfenileno, metilnaftileno, etilnaftileno o terc-butilnaftileno; fenilmetileno, feniletileno, fenilpropileno o fenilbutileno.

Preferiblemente, se trata de una formulación de agentes ignifugantes de un componente que se compone de 18,8 a 69,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 81,2 a 30,1% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas.

25 El tamaño medio de las partículas d_{50} del agente ignifugante en partículas asciende a 1 nm hasta 5 mm, preferiblemente a 100 nm hasta 100 μm y, de manera particularmente preferida, a 1 hasta 20 μm .

Preferiblemente, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo contiene, además, un compuesto de aluminio, titanio, zinc, estaño y/o zirconio.

30 Preferiblemente, en el caso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se trata de una formulación de agentes ignifugantes de un componente que se compone de 18,8 a 69,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 81,2 a 30,1% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.

35 En otra forma de realización, en el caso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes que se compone de 0,1 a 99,9% en peso de un componente A y 0,1 a 99,9% en peso de un componente B, consistiendo el componente A en 0,1 a 99,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 0,1 a 99,9% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente B es un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.

40 Preferiblemente, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes consiste en 68,9 a 87,9% en peso de un componente A y 31,1 a 12,1% en peso de un componente B, en donde el componente A se compone de 93,7 a 1,5% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 6,3 a 98,5% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente B es un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.

45 En otra forma de realización, en el caso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes que se compone de 0,1 a 99,9% en peso de un componente C y 0,1 a 99,9% en peso de un componente D, en donde el componente C consiste en 0,1 a 99,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 0,1 a 99,9% en peso de un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio, y el componente D es un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.

50 Preferiblemente, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes consiste en 22,3 a 86,8% en peso de un componente C y 77,7 a 13,2% en peso de un componente D, consistiendo el

componente C en 51,5 a 67,5% en peso de resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 48,5 a 32,5% en peso de un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio, y el componente D es un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.

- 5 En otra forma de realización, en el caso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de tres componentes que consiste en 0,1 a 99,9% en peso de un componente E, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, 0,1 a 99% en peso de un componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y 0,1 a 99,9% en peso de un componente B, un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 10 Preferiblemente, la estabilidad térmica de la formulación ignifugante de acuerdo con la invención oscila entre 200 y 500°C, de manera particularmente preferida entre 250 y 400°C.
- Preferiblemente, la solubilidad del agente ignifugante en partículas asciende a 0,001 hasta 15% en peso en agua y/o disolventes orgánicos tales como alcoholes, glicoles, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos alicíclicos, éteres, glicoléteres, cetonas, ésteres y/o ácidos carboxílicos, preferiblemente 0,1 a 9,9% en peso.
- 15 En otra forma de realización de la invención, en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo se trata de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.
- Preferiblemente, en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas se trata de un ácido fosfínico y/o sal del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o de un ácido difosfínico y/o sal del ácido difosfínicos de la fórmula (II) y/o de sus polímeros, en donde R¹, R² y R³ tienen el significado mencionado y M significa Na, K o H, así como m significa 1; n significa 1; x significa 1.
- 20 Preferiblemente, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes consiste en 68,9 a 94,2% en peso de un componente A y 31,1 a 5,83% en peso de un componente B, en donde el componente A se compone de 93,7 a 12,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 6,3 a 87,1% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente B es un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 25 Preferiblemente, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes consiste en 13,3 a 95,6% en peso de un componente C y 86,7 a 4,4% en peso de un componente D, consistiendo el componente C en 9,6 a 67,5% en peso de resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 90,4 a 32,5% en peso de un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio, y el componente D es un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.
- 30 Preferiblemente, se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de tres componentes que consiste en 1 a 65% en peso de un componente E, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, 4 a 87% en peso de un componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y 12 a 32% en peso de un componente B, un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 35 Preferiblemente, se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de tres componentes que consiste en 11 a 59% en peso de un componente E, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, 13 a 78% en peso de un componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y 12 a 38% en peso de un componente B, un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 40 Preferiblemente, en el caso de las resinas de un compuesto nitrogenado orgánico se trata de resinas y/o condensados de compuestos de carbonilo con compuestos nitrogenados orgánicos tales como, p. ej., urea, derivados de urea sustituidos, tiourea, guanidina, derivados de guanidina sustituidos, biguanida, melamina, derivados de melamina sustituidos, productos de condensación de la melamina y compuestos más altamente condensados de la misma, sistemas de melamina-fenol, benzoguanamina, acetoguanamina, uretanos, cianamida, diciandiamida, anilina, sulfonamida, biuret, alantoína, toliltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, hidantoína, derivados de hidantoína sustituidos, amidoamidina del ácido malónico, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina y mezclas arbitrarias de los mismos.
- 45 Preferiblemente, en el caso de las resinas del compuesto nitrogenado orgánico se trata de resinas de diciandiamida consistentes en 1 mol de diciandiamida y 1 a 10 moles de formaldehído, preferiblemente de 1 mol de diciandiamida y 1 a 4 moles de formaldehído.
- 50 Preferiblemente, la solubilidad del agente ignifugante no en partículas asciende a 20 hasta 100% en peso en agua y/o disolventes orgánicos tales como alcoholes, glicoles, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos alicíclicos, éteres, glicoléteres, cetonas, ésteres y/o ácidos carboxílicos.

ES 2 396 546 T3

- 5 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo, caracterizado porque compuestos nitrogenados orgánicos (p. ej. diciandiamida), formaldehído y, eventualmente, disolventes, se mezclan a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h, mezclándose entre sí aminas monovalentes o multivalentes así como agentes ignifugantes con contenido en fósforo, en partículas y/o no en partículas y, eventualmente, compuestos de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 10 Preferiblemente, en el procedimiento para la preparación de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo a base de los componentes A y B para la preparación del componente A se mezclan diciandiamida, formaldehído y disolventes, así como, opcionalmente, aminas monovalentes o multivalentes a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h y se agregan los agentes ignifugantes con contenido en fósforo, no en partículas y luego, para el componente B, se mezclan entre sí compuestos de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 15 Preferiblemente, el procedimiento para la preparación de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo a base de los componentes C y D para la preparación del componente C se mezclan diciandiamida, formaldehído y disolventes, así como, opcionalmente, aminas monovalentes o polivalentes a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h y se agregan compuestos de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio y luego, para el componente D, se mezclan entre sí los agentes ignifugantes con contenido en fósforo, no en partículas.
- 20 Preferiblemente, en el procedimiento para la preparación de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo a base de los componentes E, D y B para la preparación del componente E se mezclan diciandiamida, formaldehído y disolventes, así como, opcionalmente, aminas monovalentes o multivalentes a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h, luego se agregan como componente D los agentes ignifugantes con contenido en fósforo, no en partículas y, finalmente, como componente B, se mezclan entre sí compuestos de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 25 Preferiblemente, el valor del pH se ajusta mediante incorporación por mezclado de agentes de ajuste del pH a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h, preferiblemente a un valor del pH de 8 a 13.
- 30 La invención se refiere, finalmente, también al uso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de acuerdo con la invención para el apresto ignifugante de papel, cartulina, cartón, materiales textiles, madera y otros materiales con contenido en celulosa.
- 35 Preferiblemente, en el caso del uso para el apresto ignifugante de papel, cartulina y cartón en el encolado en masa se añade a la suspensión de sustancias fibrosas una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo consistente en la resina de un compuesto nitrogenado orgánico y agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas.
- 40 Preferiblemente, en el uso para el apresto ignifugante de papel, cartulina y cartón en el encolado en masa se añade a la suspensión de sustancias fibrosas una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo consistente en la resina de un compuesto nitrogenado orgánico y agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.
- 45 Preferiblemente, en el uso para el apresto ignifugante de papel, cartulina y cartón en el encolado en masa se añade a la suspensión de sustancias fibrosas una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes, que consiste en los componentes A y B.
- 50 Preferiblemente, en el uso para el apresto ignifugante de papel, cartulina y cartón en el encolado en masa se añade a la suspensión de sustancias fibrosas una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de tres componentes, que consiste en los componentes E, D y B.
- 55 Preferiblemente, en el uso para el apresto ignifugante de materiales textiles se aplica sobre el tejido textil una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de acuerdo con la invención en forma de una disolución de impregnación.
- 60 Preferiblemente, en este uso, la disolución de impregnación se aplica sobre el tejido textil mediante inmersión o mediante atomización.
- 65 Preferiblemente, en el caso del uso para el apresto ignifugante de madera, la madera se incorpora en una instalación de impregnación y se somete durante al menos 20 minutos a una presión de 50 mbar, impregnándose la madera a una presión de 16 bar durante 1 a 10 horas con una disolución de impregnación que contiene una

formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, en el uso para el apresto ignifugante de madera, la madera se reviste mediante procesos de inmersión, atomización o aplicación con brocha, conteniendo el componente de revestimiento una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de acuerdo con la invención.

- 5 La invención se refiere también a cuerpos moldeados con contenido en celulosa ignifugados, que contienen 0,01 a 90% en peso de celulosa
0,01 a 90% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico
0,01 a 90% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas
0,01 a 90% en peso de un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.

- 10 La invención se refiere también a cuerpos moldeados con contenido en celulosa ignifugados, que contienen 0,01 a 90% en peso de celulosa
0,01 a 90% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico
0,01 a 90% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo en partículas.

- La invención se refiere también a cuerpos moldeados con contenido en celulosa ignifugados, que contienen
15 1 a 50% en peso de celulosa
1 a 30% en peso de una resina de dicianidamida-formaldehído
1 a 50% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas.

- La invención se refiere también a cuerpos moldeados con contenido en celulosa ignifugados, que contienen
1 a 50% en peso de celulosa
20 1 a 30% en peso de una resina de melamina-formaldehído
1 a 50% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas.

- En conjunto, en el caso de los materiales y cuerpos moldeados con contenido en celulosa se puede tratar de papel, cartulina y cartón, papeles pintados, madera para enchapar, planchas para enchapar, planchas de carpintero, madera laminada, tablas de madera aglomerada, planchas de fibras de madera (duras, semiduras y porosas),
25 madera polímera, parquet, cuerpos de madera asociados, madera de corte, madera, tabloncillos de madera aserrados), madera de construcción aserrada, y otros.

- Resinas preferidas de un compuesto nitrogenado orgánico son resinas y/o condensados de compuestos de carbonilo con urea, derivados de urea sustituidos (p. ej. dimetilurea, N,N'-difenilurea, bencilurea, acetilurea, tetrametilurea), tiourea, guanidina, derivados de guanidina sustituidos (p. ej. alquilguanidina, arilguanidina, difenilguanidina), biguanida, melamina, derivados de melamina sustituidos (p. ej. etilendimelamina), productos de condensación de la melamina tales como, p. ej., melem, melam, o melón, o bien compuestos más altamente condensados de este tipo, sistemas de melamina-fenol, benzoguanamina, acetoguanamina, uretanos, cianamida, dicianidamida, anilina, sulfonamida, biuret, alantoína, toliltrizol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, hidantoína, derivados de hidantoína sustituidos (p. ej. 5,5-difenilhidantoína), amidoamidina del ácido malónico, etilen-bis-5-
35 triazona, anhídrido de glicina y mezclas arbitrarias de los mismos.

Compuestos de carbonilo preferidos son aldehídos. En tal caso, se prefieren particularmente aldehídos alifáticos tales como, p. ej., formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, etc.

Se prefieren muy particularmente combinaciones a base de dicianidamida, resinas y agentes ignifugantes con contenido en fósforo, en partículas.

- 40 En el caso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de un componente de acuerdo con la invención se prefieren en tal caso combinaciones a base de 0,05 a 20 moles de dicianidamida (sustancia base de resina) a 1 mol de agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas, de manera particularmente preferida 0,1 a 10 mol de dicianidamida (sustancia base de resina) a 1 mol de agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas, y, en particular, 0,5 a 5 mol de dicianidamida (sustancia base de resina) a 1 mol de agente
45 ignifugante con contenido en fósforo, en partículas.

ES 2 396 546 T3

En el caso de la composición de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de un componente de acuerdo con la invención, consistente en una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, en relación con el componente individual se prefiere:

- 5 a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida (sustancia base de resina) a 1 mol de agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, de manera particularmente preferida
- b) 0,1 a 10 mol de diciandiamida (sustancia base de resina) a 1 mol de agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y, en particular,
- c) 0,5 a 5 mol de diciandiamida (sustancia base de resina) a 1 mol de agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.
- 10 En el caso de las formulaciones de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes, consistentes en el componente A, la resina de un compuesto nitrogenado orgánico y un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, así como del componente B, un compuesto de aluminio, se prefieren de acuerdo con la invención:
- 15 a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida (sustancia base de resina) a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio, preferiblemente
- b) 0,1 a 10 mol de diciandiamida (sustancia base de resina) a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio, en particular
- c) 0,5 a 5 mol de diciandiamida (sustancia base de resina) a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio.
- 20 En el caso de otra formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo, de dos componentes, consistente en el componente C, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y un compuesto de aluminio, así como del componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, se prefieren de acuerdo con la invención:
- 25 a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio, preferiblemente
- b) 0,05 a 10 mol de diciandiamida a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio, en particular
- c) 0,05 a 5 mol de diciandiamida a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio.
- 30 De acuerdo con la invención, se prefiere también una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo tricomponente, que consiste en el componente E, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, el componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente C, un compuesto de aluminio, y la siguiente composición referida a los componentes individuales:
- 35 a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio, preferiblemente
- b) 0,05 a 10 mol de diciandiamida a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio, en particular
- c) 0,05 a 5 mol de diciandiamida a 3 hasta 3,3 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de aluminio.
- 40 Si en el caso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes se trata de una que consiste en el componente A, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y un componente B, un compuesto de zinc, las composiciones son entonces:
- 45 a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida, preferiblemente
- b) 0,1 a 10 mol de diciandiamida, en particular
- c) 0,5 a 5 mol de diciandiamida a
- 2 hasta 2,2 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de zinc.

En el caso de la otra formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes de acuerdo con la invención, consistente en el componente C, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y un compuesto de zinc, así como de un componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, las composiciones son asimismo

- 5 a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida, preferiblemente
 b) 0,1 a 10 mol de diciandiamida, en particular
 c) 0,5 a 5 mol de diciandiamida a

1 mol de zinc a 2 hasta 2,2 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.

10 De acuerdo con la invención se prefiere también una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo tricomponente que consiste en el componente E, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, el componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente C, un compuesto de zinc, y la siguiente composición, referida a los componentes individuales:

- a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida a 2 hasta 2,2 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de zinc, preferiblemente
 15 b) 0,05 a 10 mol de diciandiamida a 2 hasta 2,2 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de zinc, en particular
 c) 0,05 a 5 mol de diciandiamida a 2 hasta 2,2 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 1 mol de zinc.

20 Si en el caso de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes se trata de una consistente en el componente A, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y un componente B, un compuesto de titanio, o se trata de la otra formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes, consistente en el componente C, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y un compuesto de titanio, así como del componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo no en partículas o se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo tricomponente, consistente en el componente E, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, el componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente C, un compuesto de titanio, entonces estas formulaciones de agentes ignifugantes presentan las siguientes composiciones:

- a) 0,05 a 20 mol de diciandiamida, preferiblemente
 30 b) 0,1 a 10 mol de diciandiamida, en particular
 c) 0,5 a 5 mol de diciandiamida a

2 hasta 2,2 mol de fósforo en el agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, a 0,5 mol de titanio.

35 La preparación de las resinas de diciandiamida tiene lugar mediante reacción de 1 mol de diciandiamida con 1 a 4 moles de formaldehído a un valor del pH de 8 a 13, opcionalmente en presencia de 1 a 2 mol de un ácido inorgánico u orgánico, y/u opcionalmente una sal de amonio o de amina de un ácido inorgánico u orgánico, y/u opcionalmente 0,05 a 0,5 mol de una amina monovalente o multivalente.

En calidad de ácidos inorgánicos entran en tal caso en consideración, en particular, ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico, y en calidad de ácidos orgánicos entran en consideración ácido fórmico, acético u oxálico, ácidos fosfínicos, ácidos fosfónicos.

40 El valor del pH puede ajustarse opcionalmente mediante la adición de agentes ajustadores del pH. Agentes ajustadores del pH preferidos son hidróxido, cloruro, carbonato, nitrato y sulfato de amonio, así como formiato y acetato de amonio.

45 Agentes ajustadores del pH preferidos son, además, los álcalis habituales tales como, p. ej., hidróxidos, carbonatos y/o hidróxido-carbonatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos. Agentes ajustadores del pH preferidos son, además, sales de amina tales como etilendiamina, formiato o hidrocloreuro de trietilentetramina.

Las aminas monovalentes o multivalentes preferidas son etilendiamina, propilendiamina, dietilentriamina y trietilentetramina, así como derivados sustituidos tales como mono- o di-etanolamina.

Las resinas de diciandiamida-formaldehído se emplean preferiblemente en forma de disoluciones acuosas al 10 al

60% en peso.

Por bases nitrogenadas protonadas se entienden, preferiblemente, las bases protonadas de amoníaco, melamina, trietanolamina, en particular NH_4^+ .

5 Disolventes de acuerdo con la invención son, preferiblemente, agua, alcoholes tales como, p. ej., metanol, alcohol n-propílico, alcohol iso-propílico, n-butanol, iso-butanol, alcohol amílico, etc.

10 Se prefieren, además, hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano y éter de petróleo; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, dietilbenceno y clorobenceno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, etc., tetracloruro de carbono, tetrabromoetileno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; cetonas tales como diisobutilcetona y metil-n-propilcetona; ésteres tales como acetato de n-propilo y acetato de n-butilo; ácidos carboxílicos. Uno o varios de estos compuestos pueden emplearse solos o en combinación.

Metales o bien compuestos metálicos empleados:

15 Se prefiere aluminio metálico. Se prefieren también sales de aluminio con aniones del séptimo grupo principal tales como, p. ej., fluoruro de aluminio, fluoruro de aluminio trihidrato, cloruro de aluminio (anhidro, cristalizado; anhidro, anhidro, sublimado), cloruro de aluminio hexahidrato, hidroxiclорuro de aluminio, ALCHLOR®-AC de Hardman Australia, disolución de cloruro de aluminio de carácter básico, disolución de cloruro de aluminio y disolución de poli(cloruro de aluminio), sulfato-acondicionada (PACS) de Lurgi Lifescience, OBRAFLOC 18 de Oker Chemie GmbH, Alkaflock®, tipos Ekocid® 60, tipos Sachtoklar®, tipos Ekofloc, tipos Ekozet de Sachtleben, bromuro de aluminio anhidro, yoduro de aluminio, yoduro de aluminio hexahidrato.

20 La relación de compuesto de poli(hidróxido de aluminio) a resina de dicianidamida catiónica puede variar dentro de amplios límites, pero, en la práctica, se ha manifestado particularmente ventajosa una relación molar de aluminio a dicianidamida de 4 a 1 hasta 1 a 4.

25 Se prefieren sales de aluminio con aniones del sexto grupo principal tales como, p. ej., sulfuro de aluminio, selenuro de aluminio, asimismo sales de aluminio con aniones del quinto grupo principal tales como, p. ej., fosfuro de aluminio, hipofosfito de aluminio, antimoniuro de aluminio, nitruro de aluminio, al igual que también sales de aluminio con aniones del cuarto grupo principal tales como, p. ej., carburo de aluminio, hexafluorosilicato de aluminio, así como sales de aluminio con aniones del primer grupo principal tales como, p. ej., hidruro de aluminio, hidruro de aluminio y calcio, borohidruro de aluminio.

30 Se prefieren sales de aluminio de los oxoácidos del séptimo grupo principal tales como, p. ej., clorato de aluminio, así como sales de aluminio de los oxoácidos del sexto grupo principal tales como, p. ej., sulfato de aluminio, sulfato de aluminio hidrato, sulfato de aluminio hexahidrato, sulfato de aluminio hexadecahidrato, sulfato de aluminio octadecahidrato, disolución de sulfato de aluminio de Ekachemicals, sulfato de aluminio líquido de Oker Chemie GmbH, sulfato de sodio-aluminio, sulfato de sodio-aluminio dodecahidrato, sulfato de aluminio-potasio, sulfato de aluminio-potasio dodecahidrato, sulfato de aluminio-amonio, sulfato de aluminio-amonio dodecahidrato, Magaldrat $(\text{Al}_5\text{Mg}_{10}(\text{OH})_{31}(\text{SO}_4)_2 \times n\text{H}_2\text{O})$.

35 Se prefieren sales de aluminio de los oxoácidos del quinto grupo principal tales como, p. ej., nitrato de aluminio nonahidrato, metafosfato de aluminio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio hidrato ligero, fosfato de aluminio monobásico, disolución monobásica de fosfato de aluminio, así como sales de aluminio de los oxoácidos del cuarto grupo principal tales como, p. ej., silicato de aluminio, silicato de aluminio-magnesio, silicatos de aluminio-magnesio hidratos (Almasilat), carbonatos de aluminio, hidrotalcitas $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, carbonato de dihidroxialuminio y sodio, $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$, así como también sales de aluminio de los oxoácidos del tercer grupo principal tales como, p. ej., borato de aluminio.

40 Se prefieren sales de aluminio de los pseudohaluros tales como, p. ej., tiocianato de aluminio y óxidos de aluminio (puro, purísimo, técnico, de carácter básico, neutro, de carácter ácido, óxido de aluminio hidrato, hidróxidos de aluminio u óxido-hidróxidos de aluminio mixtos y compuestos de poli(hidroxi-aluminio) que poseen preferiblemente un contenido en aluminio de 9 a 40% en peso.

45 Sales de aluminio preferidas son aquellas con aniones orgánicos tales como las sales de ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos tales como, p. ej., diacetato de aluminio, acetato de aluminio de carácter básico, subacetato de aluminio, acetotartrato de aluminio, formiato de aluminio, lactato de aluminio, oxalato de aluminio, tartrato de aluminio, oleato de aluminio, palmitato de aluminio, mono-estearato de aluminio, estearato de aluminio, trifluorometanosulfonato de aluminio, benzoato de aluminio, salicilato de aluminio, triyoduro sulfatado de aluminio-hexaurea, 8-oxiquinolato de aluminio.

Compuestos de aluminio preferidos son, además, acetilacetato de aluminio, compuestos de alquil-aluminio,

cloruros de alquil-aluminio, terc-butóxido de aluminio, etóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio.

Sales de aluminio preferidas poseen un contenido en aluminio de 9 a 40% en peso (referido a la masa seca).

5 Se prefiere zinc metálico elemental y sales de zinc con aniones inorgánicos tales como, p. ej., haluros de zinc (fluoruro de zinc, fluoruro de zinc tetrahidrato, cloruros de zinc (manteca de zinc), bromuros, yoduro de zinc), entre otros.

10 Se prefieren sales de zinc de los oxoácidos del tercer grupo principal (borato de zinc, p. ej. Firebrake ZB, Firebrake 415) y sales de zinc de los oxoácidos del cuarto grupo principal (carbonato de zinc básico, hidróxido-carbonato de zinc, carbonato de zinc anhidro, carbonato de zinc hidrato de carácter básico, silicato de zinc (de carácter básico), hexafluorosilicato de zinc, hexafluorosilicato de zinc hexahidrato, estannato de zinc, hidróxido-carbonato de zinc-magnesio-aluminio) así como sales de zinc de los oxoácidos del quinto grupo principal (nitrato de zinc, nitrato de zinc hexahidrato, nitritos, fosfato de zinc, pirofosfato de zinc).

15 Se prefieren también sales de zinc de los oxoácidos del sexto grupo principal (sulfato de zinc, sulfato de zinc monohidrato, heptahidrato de zinc) y sales de zinc de los oxoácidos del séptimo grupo principal (hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, p. ej. yodato de zinc, perhalogenatos, p. ej. perclorato de zinc).

Se prefieren sales de zinc de los pseudo-haluros (tioacianto de zinc, cianato de zinc, cianuro de zinc), así como óxidos de zinc, peróxidos de zinc (p. ej. peróxido de zinc), hidróxidos de zinc u óxido-hidróxidos mixtos de zinc (óxido de zinc estándar, p. ej. de Grillo, óxido de zinc activado, p. ej. de Rheinchemie, Zincit, Calamin).

20 Se prefieren sales de zinc de los oxoácidos de los metales de transición (hidróxido de cromato de zinc(VI) (amarillo de zinc), cromito de zinc, molibdato de zinc, p. ej. Kemgard 911 B, permanganato de zinc, molibdato de zinc-silicato de magnesio, p. ej., Kemgard 911 C).

25 Sales de zinc preferidas son aquellas con aniones orgánicos. A ellas pertenecen sales de zinc de ácidos mono-, di-, oligo-, poli-carboxílicos (sales del ácido fórmico (formiatos de zinc), del ácido acético (acetatos de zinc), acetato de zinc dihidrato, Galzin), del ácido trifluoroacético (trifluoroacetato de zinc hidrato), propionato de zinc, butirato de zinc, valerato de zinc, caprilato de zinc, oleato de zinc, estearato de zinc, del ácido oxálico (oxalato de zinc), del ácido tartárico (tartrato de zinc), del ácido cítrico (citrato de zinc tribásico dihidrato), ácido benzoico (benzoato), salicilato de zinc, ácido láctico (lactato de zinc, lactato de zinc trihidrato), ácido acrílico, ácido maleico, ácido succínico, de aminoácidos (glicina), de funciones hidroxilo de carácter ácido (fenolato de zinc, etc.), para-fenolsulfonato de zinc, para-fenolsulfonato de zinc hidrato, acetilacetato de zinc hidrato, tannato de zinc, dimetilditiocarbamato de zinc, trifluorometansulfonato de zinc.

30 Se prefieren también fosfuro de zinc, selenuro de zinc, telurio de zinc.

35 Se prefiere titanio metálico o sales de titanio con aniones inorgánicos tales como, p. ej., aniones cloruro, nitrato o sulfato, así como aniones orgánicos tales como, p. ej., aniones formiato o acetato. Son particularmente preferidos dicloruro de titanio, sesquisulfato de titanio, bromuro de titanio(IV), fluoruro de titanio(IV), cloruro de titanio(III), cloruro de titanio(IV); complejo de cloruro de titanio(IV) y tetrahidrofurano, oxiclóruo de titanio(IV), disolución de oxiclóruo de titanio(IV) y ácido clorhídrico, oxisulfato de titanio(IV), disolución de oxisulfato de titanio(IV) y ácido sulfúrico, y también óxidos de titanio.

En el caso de los compuestos de estaño se prefiere estaño metálico, así como sales de estaño (cloruro de estaño(II), cloruro de estaño(II) dihidrato, cloruro de estaño(IV)) y óxidos de estaño.

40 En el caso de los compuestos de zirconio se prefiere zirconio metálico, así como sales de zirconio tales como cloruro de zirconio(IV), sulfato de zirconio, sulfato de zirconio tetrahidrato, acetato de zirconio, cloruro de zirconio, cloruro de zirconio octahidrato y óxidos de zirconio.

45 En el caso del procedimiento para la preparación de la formulación de agentes ignífugantes con contenido en fósforo para cuerpos moldeados con contenido en celulosa, dicianidamida, formaldehído y disolventes se mezclan a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. El valor del pH se ajusta opcionalmente mediante incorporación por mezcla de agentes ajustadores del pH a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. Se prefiere un valor del pH de 8 a 13. Opcionalmente, se mezclan entre sí aminas monovalentes o multivalentes a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. Los agentes ignífugantes con contenido en fósforo, en partículas y/o no en partículas, de acuerdo con la invención se mezclan entre sí a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. Opcionalmente, se mezclan entre sí compuestos de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h.

50 En el caso de un segundo procedimiento, dicianidamida, formaldehído y disolventes se mezclan a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. El valor del pH se ajusta opcionalmente mediante incorporación por mezcla de agentes

ES 2 396 546 T3

- ajustadores del pH a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. Se prefiere un valor del pH de 8 a 13. Opcionalmente, se mezclan entre sí aminas monovalentes o multivalentes a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. Opcionalmente, se mezclan entre sí compuestos de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. Los agentes ignífugos con contenido en fósforo, en partículas y/o no en partículas, de acuerdo con la invención se mezclan entre sí a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h.
- 5
- En el procedimiento siguiente, para la preparación del componente E se mezclan diciandiamida, formaldehído y disolventes a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. El valor del pH se ajusta opcionalmente mediante incorporación por mezcla de agentes ajustadores del pH a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h. Se prefiere un valor del pH de 8 a 13. Opcionalmente, se mezclan entre sí aminas monovalentes o polivalentes a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h.
- 10
- Los agentes ignífugos con contenido en fósforo no en partículas se mezclan entre sí como componente D a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h y luego se mezclan entre sí los compuestos de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio en forma de componente B a 10 hasta 300°C durante 0,1 a 100 h.
- 15
- Cada uno de los componentes antes mencionados puede emplearse para la mejora de la aptitud de incorporación en disolución al 1 a 99% en peso.
- Si los dos componentes resina de diciandiamida y compuesto de poli(hidroxi-aluminio) se emplean en forma de una mezcla, entonces se aconseja una relación de mezcla de 60 a 40 hasta 5 a 95.
- Papel
- Muchos tipos de papel, p. ej. papeles para escribir, de imprenta y para etiquetas, deben ser encolados con el fin de obtener una resistencia controlada frente a la penetración de líquidos acuosos y poder ser escritos e impresos.
- 20
- El encolado de los papeles puede llevarse a cabo en la masa de fibras ("encolado en masa") o mediante impregnación de la banda de papel acabada ("encolado superficial").
- El modo más habitual del encolado en masa lo representa el proceso de colofonia (proceso de encolado con resina) en el que la colofonia es precipitada sobre las fibras con sulfato de aluminio bajo condiciones de fabricación ácidas.
- 25
- En el caso de los encolados con resina se diferencia entre jabones de resina (disoluciones acuosas de sales alcalinas de la resina (en forma comercial, la mayoría al 50% en peso, p. ej., Dynakoll de Eka Chemicals) y dispersiones de resina aniónicas (p. ej. Bewosol de Eka Chemicals) o catiónicas (Composize de Eka Chemicals). En el caso de las colas naturales, se han de destacar particularmente en este caso colofonia, cola animal, caseína, almidón, ceras, ácidos grasos y resinas de aceite de bogol, en el caso de las colas sintéticas, aquellas a base de dímeros de ceteno, ácidos acrílicos, anhídridos del ácido maleico o poli(acetatos de vinilo). De igual manera, los agentes de acuerdo con la invención son también adecuados para colas modificadas (tales como p. ej., colofonia con ácidos dienófilos).
- 30
- Junto a los agentes de encolado en masa basados en resina, existe además el grupo de los agentes de encolado en masa sintéticos o reactivos. Estos se añaden también a la pasta de papel antes de la formación de la hoja. Se diferencia entre encolado AKD (agente de encolado de dímero de alquilceteno (AKD – siglas en alemán) a base de ácidos grasos naturales, p. ej. ácido palmítico y esteárico) y encolado ASA (encolado con anhídrido alquénil-succínico a base de olefinas de cadena larga (longitud de cadena de C 16-20) y anhídrido del ácido maleico).
- 35
- La aplicación de los agentes de encolado en la masa tiene lugar de manera similar a la de la cola de resina. El valor del pH de la suspensión de material fibroso se encuentra, por lo general, entre 3,5 y 6,5. Los agentes de encolado se añaden a las suspensiones de fibras de papel en una concentración de 0,1 a 5, preferiblemente 0,5 a 3 por ciento en peso, referido al material fibroso seco.
- 40
- En el caso del encolado superficial de papel se impregna una banda de papel ya formada con la disolución acuosa con contenido en agente de encolado o bien dispersión de los agentes de encolado. Agentes de encolado preferidos para el encolado superficial son almidón, carboximetilcelulosa, alginato, disoluciones de sales alcalinas de copolímeros de ácido estirenomaleico o del ácido estirenoacrílico, o microemulsiones de copolímeros a base de derivados de estireno-acrílico (Jetsize Base de SAE de Eka Chemicals), poliuretanos modificados (Jetsize Base de PU de Eka Chemicals) o dispersiones de dímeros de alquil-ceteno (Jetsize Base de AKD de Eka Chemicals). Con el fin de alcanzar un buen encolado, el papel bruto debe contener al menos 0,5 por ciento en peso, preferiblemente 1 a 4 por ciento en peso de alumbre.
- 45
- Otros aditivos del papel
- Ligantes en húmedo
- 50

En calidad de ligantes en húmedo se prefieren dos grupos de productos: resinas de urea-formaldehído (HF – siglas en alemán) para papeles fabricados en condiciones ácidas y cartones o bien resinas de poli-amida-amina-epiclorhidrina (PAAE) en el caso de condiciones del proceso neutras y alcalinas.

Celulosa

- 5 Celulosas preferidas se obtienen de madera de coníferas, p. ej., madera de picea, abeto, pino, o de madera dura, es decir, madera de árboles de hoja caduca, p. ej. madera de abedul, haya, chopo, la cual se prepara según procedimientos habituales, p.ej. el procedimiento al sulfito o, ante todo, el procedimiento al sulfato. Son ejemplos celulosa al sulfato de picea, haya, abedul, celulosa al bisulfito de madera de coníferas, celulosa al sulfito de madera de coníferas, semi-celulosas de madera de árboles de hoja caduca (celulosas al bisulfito, al sulfito neutro, al sulfito neutro blanqueado), celulosas de máximo rendimiento procedentes de madera de coníferas y de árboles de hoja caduca (al bisulfito, sulfito neutro, álcali frío), pastas de paja (al sulfito neutro, álcali frío), rayón. Además, la suspensión de materiales fibrosos contiene eventualmente pasta de madera. También puede estar contenido papelote en la suspensión de materiales fibrosos. También entran en consideración suspensiones de celulosa que se preparan según el denominado proceso CMP o CTMP (procesos de formación de pasta papelera químico-mecánico y químico-termomecánico).

Agentes de carga

En calidad de agentes de carga orgánicos se prefieren pigmentos sintéticos, p. ej. productos de policondensación a base urea o melamina y formaldehído con grandes superficies específicas, los cuales se presentan en forma altamente dispersa.

- 20 En calidad de agentes de carga minerales se prefieren dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfato de calcio, sulfato de bario, carbonato de bario, magnesitas, caolín, silicatos de aluminio, silicatos de calcio, oxi-hidratos de aluminio, talco, blanco satén, arcilla de China, carbonato de calcio en forma finamente dividida, gredas precipitadas. Por norma general, la suspensión de materiales fibrosos contiene 0 a 40, preferiblemente 5 a 25, en particular 15 a 20% en peso, referido al contenido en sólidos de la suspensión de materiales fibrosos, de sustancia seca de los agentes de carga del tipo indicado.

Agentes de retención

Los agentes de retención retienen a los componentes sólidos de la pasta papelera en el tamiz de la máquina papelera. En calidad de agentes de retención son adecuados, p. ej., polietilenimina, poli(acrilamidas (Eka PL de Eka Chemicals) y poliaminoamidas que se añaden a la celulosa en cantidades 0,04 a 0,1% en peso (sólido, referido a la celulosa seca). DE2459165 74-12-14 BASF. doc.

- 30 En el procedimiento para el apresto ignifugante de papel, cartulina, cartón, se añade a la suspensión de material fibroso en el encolado en masa formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo (consistente en la resina de un compuesto nitrogenado orgánico y agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas).

- 35 En el caso del procedimiento para el apresto ignifugante de papel, cartulina, cartón, se añade a la suspensión de material fibroso en el encolado en masa formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo (consistente en la resina de un compuesto nitrogenado orgánico y un agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas o no en partículas, así como, eventualmente, un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio).

La temperatura de descomposición de la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de acuerdo con la invención asciende a más de 250°C, preferiblemente a más de 300°C.

- 40 Materiales textiles

A partir del documento WO-A-98/24604 se conocen impregnaciones ignifugantes para madera, papel y materiales textiles a base de fosfatos de amonio, ácido fosfórico y sales solubles en agua que pueden formar sales insolubles en agua con iones fosfato.

- 45 A partir del documento US-A-4.073.617 se conocen agentes ignifugantes para materiales textiles, consistentes en diaciandiamida que es condensada con formaldehído y ácido fosfórico y luego es diluida con agua y es aplicada sobre el material textil con contenido en celulosa (algodón, rayón, mezcla de poliéster/algodón).

La formulación de agentes ignifugantes de acuerdo con la invención se aplica mediante impregnación sobre los materiales textiles con contenido en celulosa. Materiales textiles preferidos son algodón, rayón, lana y tejido mixto.

- 50 Un procedimiento preferido para la impregnación de materiales textiles es aplicar la disolución de impregnación mediante inmersión sobre el tejido. La cantidad de partida de la masa seca de disolución de impregnación puede oscilar, referido a la masa seca de tejido, entre 1-25% en peso. Preferiblemente, después se ha de exprimir el

ES 2 396 546 T3

líquido en exceso y secar a 30 hasta 300°C. La relación ponderal después del secado es, después, tejido e impregnación de 8 a 2 hasta 9 a 1.

5 Un procedimiento preferido para la impregnación de materiales textiles es aplicar la disolución de impregnación mediante rociado sobre el tejido. La cantidad de partida de la masa seca de disolución de impregnación puede oscilar, referido a la masa seca de tejido, entre 5-25% en peso. Preferiblemente, después se ha de exprimir el líquido en exceso y secar a 30 hasta 300°C. La relación ponderal después del secado es, después, tejido e impregnación de 8 a 2 hasta 9 a 1.

Impregnación de madera

10 Cuerpos moldeados con contenido en celulosa pueden ser, además: madera para enchapar, planchas (de madera) para enchapar, planchas de carpintero, madera laminada, tablas de madera aglomerada, planchas de fibras de madera (duras, semiduras y porosas), planchas de contrachapado, madera polímera, parquet, cuerpos de madera asociados, madera de corte, madera, tabloncillos aserrados (picea, pino), madera de construcción aserrada y otros.

15 Para la impregnación de madera se emplea preferiblemente un proceso de presión-vacío. Para ello, la madera se incorpora en una instalación de impregnación y se somete durante al menos 20 minutos a una presión de 50 mbar. La disolución de impregnación se bombea al recipiente de presión, y la madera se impregna a una presión de 16 bar durante 1 a 10 h.

20 Se prefiere una disolución de impregnación con 1-50% en peso de sustancia activa. La madera se seca preferiblemente a 60°C en un dispositivo secador de madera a una humedad del aire lentamente decreciente. Después del secado, la madera contiene 1-40% en peso de la impregnación (referida a la masa seca de madera seca).

Otro procedimiento preferido para la impregnación de madera es revestir a ésta. Procedimientos preferidos son procedimientos de inmersión, atomización o de aplicación con brocha.

La invención se explica mediante los siguientes Ejemplos.

Hinchamiento

25 Una muestra se almacena a 250°C durante 24 h en el armario desecador y después se evalúa visualmente.

Solubilidad inicial

10 g de una muestra se agitan en 100 g de agua desmineralizada durante 1 h a 90°C, se separan por filtración y el filtrado se analiza en cuanto a fósforo. El contenido en fósforo en bruto se calcula sobre agente ignífugo con contenido en fósforo.

30 Ejemplo 1

35 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 2,7 partes en peso de dicianidamida, 7,1 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 1,4 partes en peso de cloruro de amonio y 1223,8 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 0,2 partes en peso de etilendiamina y se calienta hasta 90 a 95°C. Después de aproximadamente 10 min, la reacción ha finalizado. Después se incorporan con agitación 138 partes en peso de Exolit OP 930 (TP), se calienta durante otros 10 min hasta 100°C y se enfría.

Ejemplo 2

40 Al igual que en el Ejemplo 1, en un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se hacen reaccionar 13,5 partes en peso de dicianidamida, 35,4 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 6,9 partes en peso de cloruro de amonio, 1173,8 partes en peso de agua, 1,0 partes en peso de etilendiamina y 138 partes en peso de Exolit OP 930 (TP).

Ejemplo 3

45 Al igual que en el Ejemplo 1, en un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se hacen reaccionar 27 partes en peso de dicianidamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1123,8 partes en peso de agua, 1,9 partes en peso de etilendiamina y 138 partes en peso de Exolit OP 930 (TP).

Ejemplo 4

Al igual que en el Ejemplo 1, en un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se hacen reaccionar 27 partes en peso de dicianidamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8

partes en peso de cloruro de amonio, 113,8 partes en peso de agua, 1,9 partes en peso de etilendiamina y 27,6 partes en peso de Exolit OP 930 (TP).

Ejemplo 5

- 5 Al igual que en el Ejemplo 1, en un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 143,8 partes en peso de agua, 1,9 partes en peso de etilendiamina y 13,8 partes en peso de Exolit OP 930 (TP).

Ejemplo 6

- 10 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio y 13,8 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 1,9 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Después se añaden 106 partes en peso disolución de poli(cloruro de aluminio), se calienta durante otros 10 min hasta 100°C y, finalmente, se añaden otras 14,5 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

15 Ejemplo 7

Al igual que en el Ejemplo 6, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 723,8 partes en peso de agua, 106 partes en peso de disolución de poli(cloruro de aluminio), 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio.

20 Ejemplo 8

- 25 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio y 13,8 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 1,9 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Después se añaden 106 partes en peso disolución de poli(cloruro de aluminio), se calienta durante otros 10 min hasta 100°C y, finalmente, se añaden otras 4,3 partes en peso de ácido dietilfosfínico y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

Ejemplo 9

- 30 Al igual que en el Ejemplo 8, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 13,8 partes en peso de agua, 106 partes en peso de disolución de poli(cloruro de aluminio), 129,5 partes en peso de ácido dietilfosfínico.

Ejemplo 10

- 35 Al igual que en el Ejemplo 8, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 13,8 partes en peso de agua, 106 partes en peso de disolución de poli(cloruro de aluminio), 215,9 partes en peso de ácido dietilfosfínico.

Ejemplo 11

- 40 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 2,7 partes en peso de diciandiamida, 7,1 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 1,4 partes en peso de cloruro de amonio y 701,4 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 0,2 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Después se añaden 223,9 partes en peso disolución de sulfato de aluminio, se calienta durante otros 10 min hasta 100°C y, finalmente, se añaden otras 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

Ejemplo 12

- 45 Al igual que en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 13,5 partes en peso de diciandiamida, 35,4 partes en peso de formaldehido acuoso al 30%, 6,9 partes en peso de cloruro de amonio, 1,0 partes en peso de etilendiamina, 656,9 partes en peso de agua, 223,9 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio, 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio.

Ejemplo 13

Al igual que en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 603,8 partes en peso de agua, 223,9 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio, 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio.

5 Ejemplo 14

Al igual que en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 135,2 partes en peso de diciandiamida, 354 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 69,2 partes en peso de cloruro de amonio, 9,7 partes en peso de etilendiamina, 151,2 partes en peso de agua, 223,9 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio, 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio.

10 Ejemplo 15

Al igual que en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 135,2 partes en peso de diciandiamida, 354 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 69,2 partes en peso de cloruro de amonio, 9,7 partes en peso de etilendiamina, 481,9 partes en peso de agua, 112 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio, 217 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio.

15 Ejemplo 16

Al igual que en el Ejemplo 11, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 603,8 partes en peso de agua, 223,9 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio, 43,4 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio.

20 Ejemplo 17

Una disolución de impregnación de dos componentes se prepara como sigue.

Componente 1: En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 2,7 partes en peso de diciandiamida, 7,1 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 1,4 partes en peso de cloruro de amonio y 201,4 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 0,2 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Después se añaden 223,9 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

Componente 2: 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio se mezclan con 500 partes en peso de agua.

Ejemplo 18

30 Una disolución de impregnación de dos componentes se prepara como sigue.

Componente 1: Al igual que en el Ejemplo 17, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 103,8 partes en peso de agua y 223,9 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio.

35 Componente 2: 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio se mezclan con 500 partes en peso de agua.

Ejemplo 19

Una disolución de impregnación de dos componentes se prepara como sigue.

40 Componente 1: Al igual que en el Ejemplo 17, se hacen reaccionar 135,2 partes en peso de diciandiamida, 354 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 69,2 partes en peso de cloruro de amonio, 9,7 partes en peso de etilendiamina, 481,9 partes en peso de agua y 112 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio.

Componente 2: 217 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio en concentración original.

Ejemplo 20

Una disolución de impregnación de dos componentes se prepara como sigue.

45 Componente 1: En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio y 603,8 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 1,9 partes en peso de etilendiamina y

se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Después se enfría.

Componente 2: 223,9 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio en concentración original.

Componente 3: 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio en concentración original.

Ejemplo 21

- 5 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 2,7 partes en peso de diciandiamida, 7,1 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 1,4 partes en peso de cloruro de amonio y 366,4 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 0,2 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Después se añaden 39,3 partes en peso de ácido dietilfosfínico y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

10 Ejemplo 22

Al igual que en el Ejemplo 21, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 263,8 partes en peso de agua y 39,3 partes en peso de ácido dietilfosfínico.

Ejemplo 23

- 15 Al igual que en el Ejemplo 21, se hacen reaccionar 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio, 1,9 partes en peso de etilendiamina, 263,8 partes en peso de agua y 3,9 partes en peso de ácido dietilfosfínico.

Ejemplo 24

- 20 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30% y 273,8 partes en peso de agua. Con hidróxido de sodio se ajusta un valor del pH de 10 y se calienta hasta 90 a 95°C y se agita allí durante 10 min. Después se añaden otras 39,3 partes en peso de ácido dietilfosfínico y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

Ejemplo 25

- 25 A una suspensión de material fibroso a base de celulosa al sulfato de abedul blanqueada y celulosa al sulfato de pino en la relación ponderal 1:1 en agua de 10° dH (grados de dureza alemanes), que presenta un contenido en sólidos de 0,5% en peso, se mezcla con greda al 20% en peso como agente de carga y, a continuación, con Percol 292 al 0,01% en peso (poliacrilamida catiónica ($PM > 1 \cdot 10^7$)) en calidad de coadyuvante para retener las partículas de celulosa más finas. Las cantidades de greda y coadyuvante se refieren al contenido en sólidos de la suspensión de material fibroso. Además, por cada 100 partes de suspensión se añaden 0,9 partes de agente ignífugante del
- 30 Ejemplo 2 y 0,25% en peso de sustancia activa Polymin^R P (polietilenimina con un peso molecular de 10.000 a 100.000) en calidad de agente de retención.

- 35 En un formador de hojas de papel de laboratorio Rapid-Köthen se producen, bajo la adición del agente de encolado indicado en la Tabla 1 a base de 100% en peso de celulosa al sulfito de picea blanqueada, hojas de papel estándares con un peso por unidad de superficie de 80 g/m². Las hojas de papel se secan entonces durante 3 min a 120°C.

El contenido en agente ignífugante se encuentra en aprox. 15% en peso del contenido en fósforo a aprox. 3,1% en peso.

Ensayos de resistencia al fuego

- 40 Tiras de papel (anchura 1 cm, longitud 20 cm) se afianzan de manera inclinada en 45° en una cámara de combustión para la protección frente a una corriente de aire. Un extremo se quema durante 5 s con la punta de una llama del mechero Bunsen no luminosa de 15 cm de longitud. Se registra el tiempo de combustión posterior.

Ejemplo 25a

- 45 Análogamente al Ejemplo 25, 1 g de agente ignífugante del Ejemplo 1 se añade a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignífugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 3,1% en peso.

Ejemplo 26

Análogamente al Ejemplo 25, 0,8 g de agente ignifugante del Ejemplo 3 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 2,7% en peso.

Ejemplo 27

- 5 Análogamente al Ejemplo 25, 0,1 g de agente ignifugante del Ejemplo 4 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 5% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 0,4% en peso.

Ejemplo 27a

- 10 Análogamente al Ejemplo 25, 0,45 g de agente ignifugante del Ejemplo 5 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 0,8% en peso.

Ejemplo 27b

- 15 Análogamente al Ejemplo 25, 0,5 g de agente ignifugante del Ejemplo 6 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 0,3% en peso.

Ejemplo 28

Análogamente al Ejemplo 25, 0,8 g de agente ignifugante del Ejemplo 7 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 2,7% en peso.

- 20 Ejemplo 28a

Análogamente al Ejemplo 25, 3 g de agente ignifugante del Ejemplo 8 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 53% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 0,1% en peso.

Ejemplo 29

- 25 Análogamente al Ejemplo 25, 0,2 g de agente ignifugante del Ejemplo 9 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 14% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 2,6% en peso.

Ejemplo 30

- 30 Análogamente al Ejemplo 25, 1 g de agente ignifugante del Ejemplo 11 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 3,4% en peso.

Ejemplo 31

- 35 Análogamente al Ejemplo 25, 0,8 g de agente ignifugante del Ejemplo 13 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 2,7% en peso.

Ejemplo 32

Análogamente al Ejemplo 25, 0,5 g de agente ignifugante del Ejemplo 15 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 16% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 0,8% en peso.

- 40 Ejemplo 32a

Análogamente al Ejemplo 25, 1 g de agente ignifugante del Ejemplo 17 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 3,4% en peso.

Ejemplo 32b

- 45 Análogamente al Ejemplo 25, 0,8 g de agente ignifugante del Ejemplo 18 se añaden a una suspensión de material

fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 2,7% en peso.

Ejemplo 33

5 Análogamente al Ejemplo 25, 0,5 g de agente ignifugante del Ejemplo 22 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 6,7% en peso.

Ejemplo 34

10 Análogamente al Ejemplo 25, 0,5 g de agente ignifugante del Ejemplo 24 se añaden a una suspensión de material fibroso y se producen hojas de papel estándares con un contenido en agente ignifugante de aprox. 15% en peso y un contenido en fósforo de aprox. 6,8% en peso.

Ejemplo 35

15 Según el documento US-4 219 456, Ejemplo 16, tiras de papel (80 g/m², anchura 1 cm, longitud 20 cm) se sumergen durante 1 minuto en una disolución de revestimiento al 6%, se dejan escurrir y se secan a 110°C durante 10 minutos. El contenido en agente ignifugante (aumento de peso referido a la sustancia seca) asciende a aprox. 15% en peso, el contenido en fósforo a 3,1% en peso.

Ejemplo 36

Se prepara una disolución de revestimiento 1, que se basa en el componente 1 del Ejemplo 18, diluyendo el componente 1 del Ejemplo 18 con agua desmineralizada en la relación 1 a 1.

20 Se prepara una disolución de revestimiento 2, que se basa en el componente 2 del Ejemplo 18, diluyendo el componente 2 del Ejemplo 18 con agua desmineralizada en la relación 1 a 1.

Según el Ejemplo 35, tiras de papel (80 g/m², anchura 1 cm, longitud 20 cm) se sumergen durante 1 minuto en una disolución de revestimiento 1, se dejan escurrir y se secan a 110°C durante 10 minutos. Después, la tira de papel se sumerge durante 1 minuto en una disolución de revestimiento 2, se deja escurrir y se seca a 110°C durante 10 minutos.

25 El contenido en agente ignifugante (aumento de peso referido a la sustancia seca) asciende a aprox. 15% en peso, el contenido en fósforo a 2,7% en peso.

Ejemplo 37

Se prepara una disolución de revestimiento, la cual se basa en el componente 1 del Ejemplo 22, diluyendo la disolución de agentes ignifugantes del Ejemplo 22 con agua desmineralizada en la relación 1 a 2,5.

30 Según el Ejemplo 35, tiras de papel (80 g/m², anchura 1 cm, longitud 20 cm) se sumergen durante 1 minuto en la disolución de revestimiento, se dejan escurrir y se secan a 110°C durante 10 minutos. El contenido en agente ignifugante (aumento de peso referido a la sustancia seca) asciende a aprox. 15% en peso, el contenido en fósforo a 6,7% en peso.

Materiales textiles

35 Ensayos de resistencia al fuego

Las muestras textiles se cuelgan verticalmente. Se aplica una llama del mechero Bunsen de 4 cm de altura durante 10 s por debajo de cada una de las muestras textiles. Durante el ensayo de resistencia al fuego se investigó si de la muestra salían llamas visibles. Después de retirar la llama se investigó si los materiales textiles ardían y/o continuaban ardiendo sin llama. La altura de la superficie carbonizada se midió en milímetros desde el borde más inferior de la muestra hasta el límite superior de la superficie carbonizada.

40 Ejemplo 38 Comparativo

45 Piezas de tejido de algodón (100*115 mm y peso por unidad de superficie de 145 g/m²) se sumergen, según el documento WO 98/24604, Ejemplo BB, en una disolución de impregnación a base de 1,35% en peso de diciandiamida, 11,6% en peso de monofosfato de amonio, 1,87% en peso de ácido fosfórico, 0,11% en peso de hidróxido de magnesio, 0,13% en peso de carbonato de amonio, 0,04% en peso de aditivo y 85% en peso de agua y se pusieron a remojo. La disolución de impregnación contiene 15% en peso de sustancia activa. Después del proceso de remojo, las piezas de tejido se escurren retorciendo y se secan a 110°C en un armario desecador. El aumento de peso debido a la impregnación asciende a 10% en peso, el contenido en fósforo a 2,1% en peso. La

muestra de tejido se examina en cuanto a su comportamiento frente al fuego. No arde, no continúa siendo incandescente, no provoca humo alguno y la superficie chamuscada asciende a 53 mm (diámetro).

Ejemplo 39

5 Una disolución de revestimiento se prepara completando hasta 100 g, 8,3 g de la disolución de agente ignifugante del Ejemplo 22 con agua desmineralizada.

10 Análogamente al Ejemplo 38, piezas textiles se impregnan con la disolución de revestimiento y se secan. El contenido en agente ignifugante (aumento de peso referido a la sustancia seca) asciende a aprox. 4,6% en peso, el contenido en fósforo a 2,1% en peso. La muestra de tejido se examina en cuanto a su comportamiento frente al fuego. No arde, no continúa siendo incandescente, no provoca humo alguno y la superficie chamuscada asciende a 44 mm (diámetro).

Ejemplo 40

Una disolución de revestimiento se prepara completando hasta 100 g, 21,2 g de la disolución de agente ignifugante del Ejemplo 7 con agua desmineralizada.

15 Análogamente al Ejemplo 38, piezas textiles se impregnan con la disolución de revestimiento y se secan. El contenido en agente ignifugante (aumento de peso referido a la sustancia seca) asciende a aprox. 12% en peso, el contenido en fósforo a 2,1% en peso. La muestra de tejido se examina en cuanto a su comportamiento frente al fuego. No arde, no continúa siendo incandescente, no provoca humo alguno y la superficie chamuscada asciende a 39 mm (diámetro).

Madera

20 Ensayos de resistencia al fuego

Después de secar durante dos días, los tabloncillos se exponen al calor a una distancia de 14 cm con una intensidad de $1 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Una llama de gas en el tablón enciende los gases combustibles que se liberan del tablón.

Ejemplo 41

25 De manera correspondiente al documento GB 1 055 555, Ejemplo 2, a tablas de madera de picea (10 x 10 x 2 cm) se les aplica una capa (400 g/m^2 , corresponde a aprox. 0,5% en peso de fósforo referido a la masa de la tabla más revestimiento) de una formulación de agentes ignifugantes de dos componentes a base de resina de diciandiamida-formaldehído. El tiempo de encendido era de 10 a 11 min por término medio. Las tablas de picea sin tratar se inflamaban ya al cabo de 25-35 s.

Ejemplo 42

30 Como en el Ejemplo 41, a tablas de picea se les aplica una capa (325 g/m^2 , corresponde a aprox. 0,5% en peso de fósforo referido a la masa de la tabla más revestimiento) de la formulación de agentes ignifugantes del Ejemplo 13. El tiempo de encendido era de 15 min por término medio.

Ejemplo 43

35 Como en el Ejemplo 41, a tablas de picea se les aplica una capa (500 g/m^2 , corresponde a aprox. 0,5% en peso de fósforo referido a la masa de la tabla más revestimiento) de la formulación de agentes ignifugantes del Ejemplo 22. El tiempo de encendido era de 16 min por término medio.

Ejemplo 44

40 Tablas de madera de picea (10 x 10 x 2 cm) con un contenido de humedad de 19% en peso se disponen una sobre otra en un autoclave. La disolución de impregnación del Ejemplo 13 se incorpora en el autoclave y éste se calienta a través de una calefacción externa eléctrica durante 60 min a 6,9 bar. Después, se evacúa la disolución de impregnación, se deja que las tablas escurran y se secan a la temperatura ambiente a lo largo de un espacio de tiempo de 5 días hasta un contenido en humedad inferior a 19% en peso. Se absorbieron aproximadamente 3 g de agente ignifugante. El tiempo de encendido era de 16 min por término medio.

Ejemplo 45

45 Análogamente al Ejemplo 44, tablas de madera de picea se las impregna con la disolución de impregnación del Ejemplo 22. Se absorbieron aproximadamente 5 g de agente ignifugante. El tiempo de encendido era de 14 min por término medio.

Ejemplo 46

Se prepara una disolución de difenilfosfinato de sodio, disolviendo en 281,3 partes en peso de agua primeramente 42,4 partes en peso de hidróxido de sodio y después 231,5 partes en peso de ácido difenilfosfínico.

5 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio y 604,6 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 1,9 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Luego se añaden 224 partes en peso de disolución de sulfato de aluminio, se calienta durante otros 10 min hasta 100°C y, finalmente, se añade toda la cantidad a la disolución de difenilfosfinato de sodio y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

10 Ejemplo 47

15 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio y 640,7 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 1,9 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Luego se añaden 203,5 partes en peso de disolución de sulfato de zinc heptahidrato y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Luego se añaden 203,5 partes en peso de sulfato de zinc heptahidrato, se calienta durante otros 10 min hasta 100°C y, finalmente, se añaden 434 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

Ejemplo 48

20 En un matraz de fondo redondo de tres bocas, con refrigerador de reflujo incorporado, se disponen 27 partes en peso de diciandiamida, 70,8 partes en peso de formaldehído acuoso al 30%, 13,8 partes en peso de cloruro de amonio y 707,6 partes en peso de agua. Se añaden con agitación 1,9 partes en peso de etilendiamina y se calienta durante 10 min hasta 90 a 95°C. Luego se añaden con cuidado 50,3 partes de tetracloruro de titanio, seguido de 42,4 partes en peso de hidróxido de sodio, después se calienta durante otros 10 min hasta 100°C y, finalmente, se añaden 162,7 partes en peso de disolución de dietilfosfinato de sodio y se calienta durante otros 10 min hasta 100°C. Después se enfría.

25 La ventaja técnica del agente ignífugante con contenido en fósforo de acuerdo con la invención es la menor solubilidad en agua en comparación con agentes ignífugantes basados en fosfato de amonio.

Sustancias

	Percol	razón social Twinrocker, Brookston, Indiana, EE.UU.
30	Polyamin P	razón social BASF
	Diciandiamida	razón social Lancaster
	Formaldehído, ac. al 30% en peso	razón social Lancaster
	Cloruro de amonio	razón social Merck KgaA
	Etilendiamina	razón social Lancaster
35	poli(hidroxiclорuro de aluminio)	razón social Oker Chemie GmbH
	Disolución de sulfato de aluminio	razón social Eka Chemicals Düren
	Al al 4,26% en peso	
	Exolit OP 930 (TP)	razón social Clariant
	Ácido dietilfosfínico, sal de Al	
40	Sulfato de zinc heptahidrato	razón social Lancaster
	Tetracloruro de titanio	razón social Lancaster

Tabla 1

Ej.	Dician- diamida	Formal- dehido	Cloruro de amonio	Etilen- diamina	Agua	Poli(hidroxi- cloruro de aluminio)	Sulfato de aluminio	Ácido dietil- fosfínico	Ácido dietil- fosfínico, sal de Na	Ácido dietil- fosfínico, sal de Al
	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso
1	2,7	7,1	1,4	0,2	1223,8	-	-	-	-	138,0
2	13,5	35,4	6,9	1,0	1173,8	-	-	-	-	138,0
3	27,0	70,8	13,8	1,9	1123,8	-	-	-	-	138,0
4	27,0	70,8	13,8	1,9	113,8	-	-	-	-	27,6
5	27,0	70,8	13,8	1,9	143,8	-	-	-	-	13,8
6	27,0	70,8	13,8	1,9	13,8	106,0	-	-	14,5	-
7	27,0	70,8	13,8	1,9	723,8	106,0	-	-	434,0	-
8	27,0	70,8	13,8	1,9	13,8	106,0	-	4,3	-	-
9	27,0	70,8	13,8	1,9	13,8	106,0	-	129,5	-	-
10	27,0	70,8	13,8	1,9	13,8	106,0	-	215,9	-	-
11	2,7	7,1	1,4	0,2	701,4	-	223,9	-	434,0	-
12	13,5	35,4	6,9	1,0	656,9	-	223,9	-	434,0	-
13	27,0	70,8	13,8	1,9	603,8	-	223,9	-	434,0	-
14	135,2	354,0	69,2	9,7	151,9	-	223,9	-	434,0	-
15	135,2	354,0	69,2	9,7	481,9	-	112,0	-	217,0	-

16	27,0	70,8	13,8	1,9	603,8	-	223,9	-	43,4	-
17a	2,7	7,1	1,4	0,2	201,4	-	223,9	-	-	-
17b	-	-	-	-	500,0	-	-	-	434,0	-
18a	27,0	70,8	13,8	1,9	103,8	-	223,9	-	-	-
18b	-	-	-	-	500,0	-	-	-	434,0	-
19a	135,2	354,0	69,2	9,7	481,9	-	112,0	-	-	-
19b	-	-	-	-	-	-	-	-	217,0	-
20a	27,0	70,8	13,8	1,9	603,8	-	-	-	-	-
20b	-	-	-	-	-	-	223,9	-	-	-
20c	-	-	-	-	-	-	-	-	434,0	-
21	2,7	7,1	1,4	0,2	366,4	-	-	39,3	-	-
22	27,0	70,8	13,8	1,9	263,8	-	-	39,3	-	-
23	27,0	70,8	13,8	1,9	263,8	-	-	3,9	-	-
24	27,0	70,8	0,0	0,0	273,8	-	-	39,3	-	-

Tabla 2

Ej.	FSM del Ej.	Fósforo en papel/textil	Duración de la combustión	Solubilidad	Hinchamiento
		%	s	%	
25	Ej. 2	3,1	2	0,1	no
25a	Ej. 1	3,4	-	0,2	no
26	Ej. 3	2,7	2	-	-
27	Ej. 4	0,4	4	-	-
27a	Ej. 5	0,8	-	0,3	no
27b	Ej. 6	0,3	-	0,1	no
28	Ej. 7	2,6	-	-	-
28a	Ej. 8	0,1	-	0,2	no
29	Ej. 9	0,4	-	-	-
30	Ej. 11	3,4	-	-	-
31	Ej. 13	2,7	2	-	-
32	Ej. 15	0,8	-	-	-
32a	Ej. 17	3,4	-	0,3	no
32b	Ej. 18	2,7	-	0,2	no
33	Ej. 22	6,7	2	-	-
34	Ej. 24	6,8	-	-	-
35	US-4 219 456 Ej. 16	3,1	6	-	-
36	Ej. 18	2,7	-	-	-
37	Ej. 22	6,7	-	-	-
38	WO 98/24604 Ej. BB	2,1	-	-	-
39	Ej. 22	2,1	-	-	-
40	Ej. 7	2,1	-	-	-

Tabla 3

Ej.		41	42	43	44	45
Formulación de FSM del		Comparativo	Ej. 13	Ej. 22	Ej. 13	Ej. 22
Capa de FSM 100% en peso	g	-	-	-	3	5
Capa de FSM 100	g/m ²	400	325	501	325	501
Contenido en P (Tablero + FSM)	% en peso	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabla 4

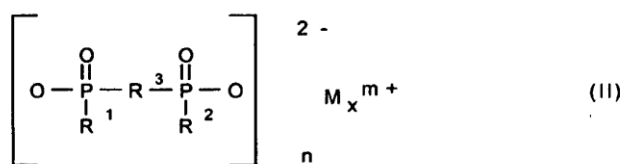
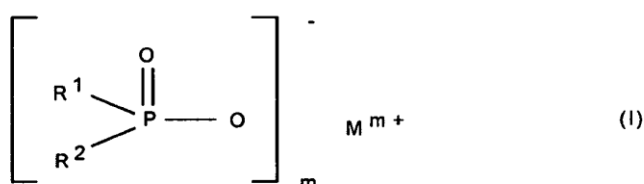
Ej.	Dician- diamida	Formal- dehido	Cloruro de amonio	Etilen- diamina	Agua	Sulfato de aluminio	Sulfato de zinc heptahidrato	Tetracloruro de carbono	Ácido difeni- fosfinico	NaOH	Agua	Ácido dietil- fosfinico, sal de Na
	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso	P. en peso
46	27,0	70,8	13,8	1,9	604,6	224,0	-	-	231,5	42,4	281,3	-
47	27,0	70,8	13,8	1,9	640,7	-	203,5	-	-	-	-	434,0
48	27,0	70,8	13,8	1,9	707,6	-	-	50,3	-	42,4	-	162,7

REIVINDICACIONES

1.- Uso de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo, consistente en

5 0,1 a 99,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, caracterizado porque en tal caso se trata de uretanos, cianamida, diciandiamida, anilina, sulfonamida, biuret, alantoína, toliltriazol, benzotriazol, 2-amino-4-metilpirimidina, hidantoína, derivados de hidantoína sustituidos, amidoamidina del ácido malónico, etilen-bis-5-triazona, anhídrido de glicina y mezcla arbitrarias de los mismos, y

10 0,1 a 99,9% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, caracterizado porque en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo se trata de un agente ignifugante con contenido en fósforo en partículas o de un agente ignifugante con contenido en fósforo no en partículas, y en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo en partículas se trata de una sal del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o una sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros



en donde

15 R¹, R² son iguales o diferentes y significan alquilo C₁-C₆, lineal o ramificado, y/o arilo; R³ significa alquileo C₁-C₁₀, lineal o ramificado, arileno C₆-C₁₀, alquil C₆-C₁₀-arileno o aril C₆-C₁₀-alquileo; M significa Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li y/o una basa nitrogenada protonada; m significa 1 a 4; n significa 1 a 4; x significa 1 a 4,

y en el caso del agente ignifugante con contenido en fósforo no en partículas se trata de un ácido fosfínico y/o sal del ácido fosfínico de la fórmula (I) y/o un ácido difosfínico y/o sal del ácido difosfínico de la fórmula (II) y/o sus polímeros, en donde R¹, R² y R³ tienen el significado mencionado y M significa Na, K o H, así como

20 m significa 1;

n significa 1;

25 x significa 1, para el apresto ignifugante de papel, cartulina, cartón, materiales textiles, madera y otros materiales con contenido en celulosa, caracterizado porque en el caso del encolado en masa de papel, cartulina o cartón, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se añade a la suspensión de sustancias fibrosas; para el apresto ignifugante de materiales textiles, la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo se aplica sobre los materiales textiles en forma de una disolución de impregnación; para el apresto ignifugante de madera, la madera se introduce en una instalación de impregnación y se somete durante al menos 20 minutos a una presión de 50 mbar, impregnándose la madera a una presión de 16 bar durante 1 a 10 horas con una disolución de impregnación que contiene la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de las reivindicaciones 1 a 12; o para el apresto ignifugante de madera, la madera se reviste mediante procesos de inmersión, atomización o aplicación a brocha, conteniendo el componente de revestimiento a la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo.

2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque R¹, R² son iguales o diferentes y significan metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, n-pentilo y/o fenilo.

35 3.- Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque R³ significa metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, terc-butileno, n-pentileno, n-octileno o n-dodecileno; fenileno o naftileno; metil-fenileno, etil-fenileno, terc-

butil-fenileno, metil-naftileno, etil-naftileno o terc-butil-naftileno; fenil-metileno, fenil-etileno, fenil-propileno o fenil-butileno.

- 5 4.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata de una formulación de agentes ignifugantes de un componente que se compone de 18,8 a 69,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 81,2 a 30,1% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, en partículas.
- 5.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el tamaño medio de las partículas d_{50} del agente ignifugante en partículas asciende a 1 nm hasta 5 μ m, preferiblemente a 100 nm hasta 100 μ m y, de manera particularmente preferida, a 1 hasta 20 μ m.
- 10 6.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo contiene un compuesto de aluminio, titanio, zinc, estaño y/o zirconio.
- 7.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trata de una formulación de agentes ignifugantes de un componente que se compone de 18,8 a 69,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 81,2 a 30,1% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.
- 15 8.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes que se compone de 0,1 a 99,9% en peso de un componente A y 0,1 a 99,9% en peso de un componente B, consistiendo el componente A en 0,1 a 99,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 0,1 a 99,9% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente B es un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 20 9.- Uso según la reivindicación 8, caracterizado porque se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes que consiste en 68,9 a 87,9% en peso de un componente A y 31,1 a 12,1% en peso de un componente B, en donde el componente A se compone de 93,7 a 1,5% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 6,3 a 98,5% en peso de un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y el componente B es un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 25 10.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes que se compone de 0,1 a 99,9% en peso de un componente C y 0,1 a 99,9% en peso de un componente D, en donde el componente C consiste en 0,1 a 99,9% en peso de una resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 0,1 a 99,9% en peso de un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio, y el componente D es un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.
- 30 11.- Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de dos componentes que consiste en 22,3 a 86,8% en peso de un componente C y 77,7 a 13,2% en peso de un componente D, consistiendo el componente C en 51,5 a 67,5% en peso de resina de un compuesto nitrogenado orgánico y 48,5 a 32,5% en peso de un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio, y el componente D es un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas.
- 35 12.- Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata de una formulación de agentes ignifugantes con contenido en fósforo de tres componentes que consiste en 0,1 a 99,9% en peso de un componente E, una resina de un compuesto nitrogenado orgánico, 0,1 a 99% en peso de un componente D, un agente ignifugante con contenido en fósforo, no en partículas, y 0,1 a 99,9% en peso de un componente B, un compuesto de aluminio y/o titanio y/o zinc y/o estaño y/o zirconio.
- 40