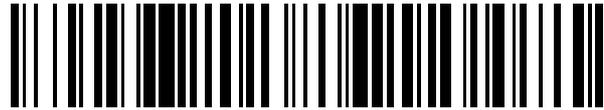


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 386**

51 Int. Cl.:

**D01F 1/07** (2006.01)

**D01F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2011 E 11808129 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2655708**

54 Título: **Fibra celulósica hecha por el hombre ignifugada**

30 Prioridad:

**20.12.2010 AT 20962010**

**23.05.2011 AT 7422011**

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

**26.07.2016**

73 Titular/es:

**LENZING AG (100.0%)**

**Werkstrasse 2**

**4860 Lenzing, AT**

72 Inventor/es:

**RÜF, HARTMUT;**

**BISJAK, CLEMENS y**

**KRONER, GERT**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 578 386 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

Fibra celulósica hecha por el hombre ignifugada

5 La invención se refiere a fibras celulósicas de viscosa, modal o Lyocell con propiedades ignífugas permanentes, lográndose la propiedad ignífuga a través de la adición de un condensado oxidado a base de una sal de tetrakishidroxiálquilfosfonio con amoníaco y/o un compuesto nitrogenado que contiene uno o varios grupos amino, a la masa de hilatura o bien a la disolución de hilatura, y la fibra presenta una resistencia (fuerza de tracción máxima) en estado acondicionado mayor que 18 cN/tex.

10 Las fibras de Lyocell son, según BISFA (The International Bureau for the Standardization of Man-made Fibers) fibras celulósicas hechas por el hombre que son hiladas a partir de un disolvente orgánico sin derivatización de la celulosa (proceso de hilatura directo). A ellas pertenecen también fibras que son hiladas a partir de disoluciones de celulosa en líquidos iónicos.

15 Una perspectiva sobre los métodos para la ignifugación de textiles celulósicos y los mecanismos que se fundamentan en la ignifugación la proporciona la publicación: Horrocks, A. R.; Kandola, B. K. "Flame Retardant Cellulosic Textiles" Spec. Publ. – Royal Society of Chemistry, tomo 224, año 1998, páginas 343-362. Los métodos descritos se diferencian en el tipo del elemento responsable de la ignifugación (principalmente fósforo, pero también nitrógeno, boro y azufre), el lugar de la aplicación (tratamiento de la superficie, principalmente en el caso de algodón, aditivo en la producción de fibras en el caso de fibras hechas por el hombre) y la permanencia (grado de estabilidad de las propiedades ignífugas frente a los lavados).

20 Una gran parte de textiles celulósicos permanentemente ignifugados se produce mediante el apresto de tejidos de algodón con derivados de tetra(hidroximetil)fosfonio (p. ej., apresto Proban®) o bien con N-metilol-dialquilfosfonopropionamida (p. ej., Pyrovatex CP®). Los textiles aprestados presentan, sin embargo, un tacto muy duro.

Entre las fibras sintéticas celulósicas (fibras hechas por el hombre) se propuso para fibras de viscosa como aditivos ignífugas en la producción de fibras un gran número de sustancias.

25 En el documento US 3.266.918 se propone tris(2,3-bromopropil)fosfato como ignífugo. Una fibra de este tipo se produjo industrialmente durante algún tiempo, pero la producción se suspendió en virtud de la toxicidad del ignífugo.

30 Una clase de sustancias utilizada como ignífugas es la de los fosfazenos sustituidos. Sobre la base de estas sustancias se preparó industrialmente asimismo una fibra de viscosa ignífuga (documento US 3.455.713). El ignífugo es, sin embargo, líquido, sólo se puede hilar en fibras de viscosa con un bajo rendimiento (aprox. 75% en peso) y tiende a migrar fuera de la fibra y, de esta forma, conferir a la fibra una pegajosidad indeseada.

35 Compuestos similares se describieron en patentes, pero nunca se ensayaron para fibras de viscosa a escala industrial (documentos BP 1.521.404; US 2.909.446, US 3.986.882; JP 50046920; DE 2.429.254; GB 1.464.545; US 3.985.834; US 4.083.833; US 4.040.843; US 4.111.701; US 3.990.900; US 3.994.996; US 3.845.167; US 3.532.526; US 3.505.087; US 3.957.927). Todas estas sustancias son líquidas y presentan los mismos inconvenientes que las del documento US 3.455.713.

Junto al tris(2,3-bromopropil)fosfato arriba mencionado se describió una serie de otros ésteres o bien amidas de ácidos fosfóricos y fosfónicos como ignífugas para fibras de viscosa (documentos DE 2.451.802; DE 2.622.569; US 4.193.805; US 4.242.138; JP 51-136914; DE 4.128.638).

40 De esta clase de sustancias, hasta ahora sólo el compuesto 2,2'-oxibis[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan]2,2'-disulfuro cumplía los requisitos en relación con la efectividad (cantidad de hilatura necesaria para superar la norma EN ISO 15025:2002), el rendimiento cuantitativo en el proceso de hilatura y la ausencia de halógenos.

45 Junto a los compuestos de fósforo arriba mencionados se describieron fibras de viscosa ignífugas que contienen ácido silícico (documentos EP 619.848; EP 1.753.900; EP 1.918.431). Estas fibras superan el ensayo de la llama arriba mencionado, pero sólo en el caso de contenidos en ácido silícico desmesuradamente elevados, mediante el elevado contenido de pigmento que no coopera en la resistencia mecánica, las fibras no alcanzan las resistencias mecánicas de las fibras necesarias para su empleo textil.

50 En una serie de solicitudes de patente se describieron posibles vías para conferir propiedades ignífugas también a fibras de celulosa que se producen según el procedimiento de aminóxido. El documento WO 93/12173 describe compuestos de triazina con contenido en fósforo como ignífugas para materiales sintéticos, en particular espuma de poliuretano. En la reivindicación 18 se menciona celulosa, hilada a partir de una disolución en un aminóxido terciario, sin citar un ejemplo en relación con la idoneidad real de los compuestos como ignífugas para celulosa.

El documento WO 94/26962 describe la adición de un pre-condensado de cloruro de tetrakishidroximetilfosfonio (THPC) – urea a las fibras húmedas antes del secado, tratamiento con amoníaco, condensación, oxidación y secado

después de un renovado lavado. Sin embargo, las reacciones de condensación en el plano de la fibra perjudican drásticamente las propiedades de la fibra (fragilidad).

En el documento WO 96/05356, fibras de Lyocell se tratan con ácido fosfórico y urea y se mantienen durante 45 minutos a 150°C. El procedimiento perjudica asimismo en gran medida las propiedades mecánicas de las fibras.

5 El documento EP 0 836 634 describe la incorporación de compuestos con contenido en fósforo como ignífugos para fibras de celulosa regenerada, en particular fibras de Lyocell. Como ejemplo se menciona 1,4-diisobutil-2,3,5,6-tetrahidroxi-1,4-dioxofosforinano. El procedimiento tiene el inconveniente de que el rendimiento de incorporación del ignífugo sólo asciende a 90% y, por consiguiente, se manifiestan problemas en los circuitos cerrados del procedimiento de Lyocell.

10 La patente de EE.UU. 6.893.492, así como el documento WO 2007/022552 describen minerales arcillosos (montmorillonita o bien hectorita) como aditivos a las fibras de Lyocell. El efecto ignífugante de estos aditivos es, sin embargo, insuficiente para productos textiles que deben superar el ensayo de la llama vertical según la norma EN ISO 15025:2002 procedimiento B – ignición en el borde).

15 En la solicitud de patente coreana Kongkae Taeho Kongbo 2009/025979 se une a la celulosa un ignífugo con contenido en fósforo a través de un grupo de silicio-oxígeno. Esta unión es, sin embargo, sensible a la hidrólisis, por consiguiente el producto no se adecúa para artículos de lavado.

20 Ninguno de los métodos descritos para el procedimiento Lyocell ha adquirido una importancia técnica. Un motivo esencial consiste en que en este proceso los circuitos cerrados del procedimiento exigen particulares requisitos al rendimiento en el caso de la incorporación de un aditivo sólido líquido en la masa de hilatura. La recuperación de disolvente supera el 99%, por lo tanto, en los circuitos se acumulan pequeñas cantidades de impurezas que acceden al baño de hilatura/agua de lavado como consecuencia de un rendimiento no cuantitativo de hilatura y conducen a problemas durante la hilatura y durante el tratamiento/la purificación del disolvente.

Para fibras de Lyocell ignífugadas producidas a partir de líquidos iónicos ("ionic liquids") no se han dado a conocer hasta ahora solicitudes de patente.

25 El uso de pre-condensados de cloruro de tetrakis(hidroxi)metilfosfonio (THPC) – urea para el apresto ignífugante, en particular de algodón, con las etapas de proceso impregnación con el condensado previo – tratamiento con amoníaco – condensación – oxidación, es conocido (p. ej., procedimiento Proban®).

30 El uso de productos condensados se describe en el documento US 3.645.936. Un polímero de THRP/urea/NH<sub>3</sub> no muestra, conforme a la tabla inferior en la columna 4 del documento US 3.645.936 en una fibra de viscosa, efecto ignífugo alguno. Según las enseñanzas de la patente, la incorporación de un polímero de amoníaco/cloruro de tetrakis(hidroxi)metilfosfonio (polímero de THPC/NH<sub>3</sub>) sola en la cantidad de hilatura tal como es necesaria para superar el ensayo de la llama (20%) proporciona, sin embargo, fibras con una resistencia insuficiente (1,08 g/den = aprox. 9,7 cN/tex).

35 Sorprendentemente, se ha demostrado que se pueden obtener fibras celulósicas de viscosa, modal o Lyocell ignífugas con una mayor resistencia que contienen como ignífugo una sustancia ignífuga que se basa en una clase de compuestos conocida del documento US 3.645.936.

40 Las fibras celulósicas de viscosa, modal o Lyocell ignífugas de acuerdo con la invención contienen una sustancia ignífuga en forma de un condensado oxidado a base de una sal de tetrakis(hidroxi)alquilfosfonio con amoníaco y/o un compuesto nitrogenado que contiene uno o varios grupos amino, y se caracterizan por que las fibras presentan, en estado acondicionado, una resistencia mayor que 18 cN/tex.

El compuesto nitrogenado es preferiblemente urea o amoníaco.

La producción de fibras de viscosa y modal es en sí conocida. La adición de aditivos funcionales tiene lugar en este caso, por lo general, mediante dosificación a la hilatura de una dispersión acuosa.

Es particularmente adecuado un procedimiento, que comprende las etapas

- 45
- producción de una viscosa a partir de xantogenato de celulosa
  - bajo adición de un agente de modificación
  - adición de 5% en peso a 50% en peso, referido a la celulosa, de la sustancia ignífuga en forma de una dispersión acuosa del pigmento
  - hilatura de la masa de hilatura a través de una boquilla de hilatura en un baño de hilatura

50

  - estiraje de los filamentos precipitados

- tratamiento posterior mediante lavado, blanqueo, avivamiento
- corte para formar fibras cortadas,

y se caracteriza por que para la producción de las fibras

- el material celulósico empleado presenta un contenido en R-18 de 93-98%
- 5
- el contenido en celulosa de la viscosa oscila entre 4% en peso y 7% en peso
  - la relación alcalina oscila entre 0,7 y 1,5
  - el empleo de sulfuro de carbono asciende a 36% en peso hasta 42% en peso referido a la celulosa
  - se añade a la viscosa entre 1% en peso y 5% en peso de un agente de modificación, referido a la celulosa
  - el valor gamma de hilatura de la viscosa oscila entre 50 y 68, preferiblemente entre 55 y 58
- 10
- la viscosidad de la hilatura asciende a 50 hasta 120 segundos de caída de la bola
  - la temperatura del baño de hilatura asciende a 34°C hasta 48°C
  - se emplean las siguientes concentraciones del baño de hilatura
    - o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 68-90 g/l
    - o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 90-160 g/l
- 15
- o ZnSO<sub>4</sub> 30-65 g/l
  - la retirada final del baño de hilatura tiene lugar con una velocidad entre 15 y 60 m/min.

La fibra de Lyocell celulósica ignifugante adicional de acuerdo con la invención se produce según un procedimiento de hilatura directa, en donde el disolvente directo para la celulosa es preferiblemente un aminóxido terciario. Particularmente adecuado es N-metilmorfolinóxido (NMMO) como disolvente directo, el cual ya se emplea comercialmente.

20 También pueden emplearse como disolventes directos para la celulosa líquidos iónicos tal como se conocen, p. ej., del documento DE 10 2005 062608.

La producción de fibras de Lyocell según el procedimiento de aminóxido tiene lugar en las siguientes etapas:

- 1) puesta en contacto de la celulosa desmenuzada con una disolución acuosa de N-metilmorfolinóxido (NMMO)
- 25
- 2) separación por evaporación de la cantidad de agua en exceso bajo cizalla hasta la formación de una masa de hilatura exenta de fibras
  - 3) extrusión de la masa de hilatura a través de boquillas, estiraje en una rendija de aire, precipitación de la celulosa en un baño de hilatura con contenido en NMMO acuoso, lavado y secado.

30 Alternativamente a ello, la producción de la masa de hilatura puede tener lugar también mediante disolución directa de la celulosa en NMMO que contiene aprox. 13% de agua (NMMO monohidrato), p. ej., en una extrusora.

La adición del agente ignifugante puede tener lugar en forma de polvo o en forma de dispersión en agua o en NMMO acuoso en la etapa 1.

La adición del ignífugo puede tener lugar también a la masa de hilatura en forma de una dispersión en NMMO, presentando el NMMO un contenido en agua entre 13% en peso y 20% en peso.

35 Alternativamente, el ignífugo puede añadirse a una extrusora en forma de polvo.

El tamaño medio de partícula del ignífugo debe ser claramente inferior a la mitad del diámetro de la fibra, preferiblemente inferior a 10% del diámetro de la fibra.

Un ignífugo que fue sometido a una etapa de purificación adicional con ácido diluido se ha manifestado particularmente adecuado para el procedimiento de Lyocell.

40 Un procedimiento particularmente adecuado para la producción de un ignífugo para uso en fibras celulósicas comprende las etapas:

- 5 (a) reacción de al menos un compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio con al menos un compuesto nitrogenado elegido del grupo de urea, tiourea, biuret, melamina, etilenurea, guanidina y dicianidamida, con el fin de obtener un polímero, en donde la relación molar del compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio al compuesto nitrogenado se encuentra en el intervalo de 1 : (0,05 a 2,0), preferiblemente en el intervalo de 1 : (0,5 a 1,5), de manera particularmente preferida en el intervalo de 1 : (0,65 a 1,2).
- (a') reticulación del polímero obtenido en la etapa (a) del procedimiento con ayuda de amoníaco y
- (b) oxidación del fósforo contenido en el polímero reticulado mediante la adición de un agente oxidante con el fin de obtener el ignífugo.
- 10 La primera etapa del procedimiento de producción (a) o bien las etapas (a) y (a') sirve o bien sirven para la preparación de un polímero mediante reacción del al menos un compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio con al menos un compuesto nitrogenado elegido del grupo de amoníaco, urea, tiourea, biuret, melamina, etilenurea, guanidina y dicianidamida.
- Los grupos hidroxiálquilo de los compuestos de tetrakishidroxiálquifosfonio son grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo.
- 15 En el caso del al menos un compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio se trata, de manera particularmente preferida, de un compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio, en lo que sigue denominado también "THP", con la fórmula general  $(P^+(CH_2OH)_4)_t X^-$ , o también de mezclas de este tipo de compuestos, en donde  $X^-$  significa un anión y  $t$  significa la valencia de este anión.  $t$  puede significar en este caso un número entero de 1 ó 2. Adecuados como aniones  $X^-$  son, por ejemplo, aniones sulfato, hidrógeno-sulfato, fosfato, mono- o di-hidrógeno-fosfato, acetato o halógeno tales como fluoruro, cloruro y bromuro.
- 20 En el caso del al menos un compuesto nitrogenado que se hace reaccionar en las etapas (a) y (a') del procedimiento con el compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio se trata, por lo general, de un compuesto, de dos compuestos, de tres compuestos o de varios compuestos elegidos del grupo de amoníaco, urea, tiourea, biuret, melamina, etilenurea, guanidina y dicianidamida. De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, en el caso del compuesto nitrogenado se trata de urea. De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de la invención, en la etapa (a) del procedimiento se hace reaccionar al menos un compuesto nitrogenado elegido del grupo de urea, tiourea, biuret, melamina, etilenurea, guanidina y dicianidamida y se reticula con amoníaco en una etapa (a') del procedimiento subsiguiente.
- 25 La reacción en la etapa (a) del procedimiento y, eventualmente, también en la etapa (a') del procedimiento se lleva a cabo, de acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, en un disolvente. El disolvente preferiblemente utilizado es agua. El contenido de los al menos dos compuestos a reaccionar en la etapa (a) o bien (a') del procedimiento puede variar a lo largo de amplios intervalos y, por lo general, asciende a 10% en peso hasta 90% en peso, preferiblemente a 20% en peso hasta 40% en peso, referido a la masa total de la tanda de reacción empleada en la etapa (a) o bien (a') del procedimiento que contiene al menos los dos compuestos a reaccionar y el disolvente.
- 30 La relación molar del compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio al compuesto nitrogenado puede variar a lo largo de amplios intervalos y, por lo general, se encuentra en el intervalo de 1 : (0,05 a 2,0), preferiblemente de 1 : (0,5 a 1,5), de manera particularmente preferida de 1 : (0,65 a 1,2). Mediante la elección preestablecida de esta relación molar se asegura que el ignífugo producido de acuerdo con la invención no se disuelva o sólo lo haga en una pequeña medida en los disolventes empleados en la producción de fibras de celulosa ignífugas.
- 35 La reacción en la etapa (a) o bien (a') del procedimiento se efectúa, por lo general, a una temperatura en el intervalo de 40 a 120°C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 80 a 100°C a lo largo de un espacio de tiempo de 1 a 10 horas, preferiblemente a lo largo de un espacio de tiempo de 2 a 6 horas.
- 40 Según la etapa (a) del procedimiento, de acuerdo con una forma de realización general de la invención, se puede enfriar o bien dejar enfriar la tanda de reacción que contiene el polímero hasta la temperatura ambiente, es decir hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15 a 25°C, preferiblemente hasta una temperatura de 20°C, antes de continuar reticulando con amoníaco el polímero en la etapa (a') del procedimiento.
- 45 De acuerdo con una forma de realización ventajosa de la invención, se añaden uno o varios agentes dispersantes al polímero después de la realización de la etapa (a) del procedimiento y antes de la realización de la etapa (a') del procedimiento y, por consiguiente, antes de llevar a cabo la reticulación mediante amoníaco. Estos agentes dispersantes se eligen preferiblemente del grupo de polivinilpirrolidona, alquil  $C_{14}$ - $C_{17}$ -sulfonatos, hidroxipropilcelulosa (HPC) y polietilenglicol (PEG). En este caso, el agente dispersante sirve para la estabilización de los componentes de la composición e impide en la siguiente reacción de reticulación, en la etapa (a') del procedimiento, una aglomeración de los polímeros. Habitualmente, el al menos un agente dispersante se emplea en una concentración en el intervalo de 0,01% en peso a 3% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1% en peso a 1% en peso, referido a la tanda de reacción.
- 50
- 55

Si la preparación del polímero se lleva a cabo en dos etapas, es decir, con las etapas (a) y (a') del procedimiento, entonces en la etapa (a') del procedimiento se emplea amoníaco en una relación molar al compuesto de tetrakis(hidroxi)metilfosfonio en el intervalo de (1 a 4,0) : 1, preferiblemente en el intervalo de (1,2 a 3,5) : 1, de manera particularmente preferida en el intervalo de (1,5 a 2,0) : 1. En este caso, de acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, se añade amoníaco hasta que la tanda de reacción haya alcanzado un valor del pH en el intervalo de 7 a 10, preferiblemente en el intervalo de 8 a 9. Con ello, el polímero obtenido en la etapa (a) se reticula mediante el amoníaco en la etapa (a') del procedimiento y se obtiene un precursor del ignífugo que es oxidado en la siguiente etapa, etapa (b) del procedimiento. La duración de la reacción en la etapa (a') de procedimiento se encuentra en general en el intervalo de 1 min a 60 min.

La oxidación en la etapa (b) del procedimiento puede efectuarse con ayuda de los oxidantes habituales tales como peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de amonio, aire (oxígeno) y ácido perclórico. La relación molar entre el precursor del ignífugo y el oxidante asciende, por lo general, a aproximadamente 1 : 1 hasta 1 : 1,2.

El ignífugo obtenido en la etapa (b) del procedimiento se lava, de acuerdo con una forma de realización preferida, en una subsiguiente etapa (c) del procedimiento, con un ácido, en este caso, el ignífugo puede pre-purificarse previamente mediante métodos habituales conocidos por el experto en la materia, por ejemplo mediante filtración. El ácido empleado en la etapa (c) del procedimiento se elige generalmente del grupo de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y ácido acético. El ácido se emplea, por lo general, en una concentración de aproximadamente 1 a 75%, preferiblemente en una concentración de aproximadamente 1 a 20%, de manera particularmente preferida en una concentración de aproximadamente 1 a 9% diluido en un disolvente, elegido del grupo de agua, metanol, etanol, N,N-dimetilformamida (DMF) y N-morfolinóxido (NMMO) o una mezcla de estos. El disolvente preferido para la dilución del ácido es agua. La cantidad de ácido que se emplea para el lavado del ignífugo obtenido en la etapa (b) del procedimiento puede variar a lo largo de amplios intervalos. Por lo general, se emplea para el lavado una parte en volumen de ignífugo con una parte en volumen de ácido, de acuerdo con una forma de realización preferida se emplea una parte doble de volumen, de acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, el volumen triple de ácido para el lavado.

El ignífugo obtenido en la etapa (b) del procedimiento puede lavarse subsiguientemente, tal como se ha descrito precedentemente, con un ácido, y después de ello, lavarse una o varias veces con un disolvente, empleándose para el lavado el volumen sencillo a doble de disolvente, referido al volumen del ignífugo. Para el lavado se emplea preferiblemente en este caso un disolvente elegido del grupo de agua, metanol, etanol, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metilmorfolinóxido (NMMO), o una mezcla de estos. Preferiblemente, se lava con agua.

El ignífugo puede entonces separarse a continuación, mediante procedimientos de separación habituales tales como filtración, secado, del disolvente empleado. Por lo general, el contenido en disolvente residual asciende a continuación a 0 hasta 40% en peso, preferiblemente a 0 hasta 20% en peso, de manera particularmente preferida a 0 hasta 10% en peso.

Para la mejora de la capacidad de incorporación en fibras o bien materiales fibrosos, por ejemplo en el marco del procedimiento de Lyocell o viscosa, es ventajoso moler el ignífugo, por ejemplo en un molino de bolas, arena, perlas de vidrio o cuarzo en granos hasta un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,5 a 5 µm, preferiblemente de 1 µm. En este caso, la molienda puede tener lugar mediante molienda en húmeda o molienda en seco.

Ejemplo de preparación 1:

Preparación de un producto con una relación molar de urea a sulfato de tetrakis(hidroxi)metilfosfonio (THPS) de 1 a 0,77

Se disponen 66,2 kg de agua, 10,5 kg de urea y 59,5 kg de THPS (al 75%) y, a continuación, se calientan con agitación durante un espacio de tiempo de 3 horas a 95 hasta 98°C. La tanda de reacción se enfría a continuación a una temperatura por debajo de 30°C y se introducen 2,1 kg de Duralkan™ TL 844 (PVP al 25%) y 30 kg de amoníaco (al 25%). El valor del pH se ajusta con amoníaco a un valor de aproximadamente 8, y se deja que la tanda de reacción reaccione durante 1 min. A continuación se introducen 21,3 kg de disolución de peróxido de hidrógeno (al 30%). El sólido obtenido (ignífugo) se separa a una temperatura de 40°C a través de un filtro de tambor y a continuación se lava con una cantidad equivalente en volumen de agua. Se obtuvo un producto blanco con un contenido en sólidos de 35% en peso.

Ejemplo de preparación 2:

Preparación de un producto con una relación molar de urea a THPS de 1 a 0,77

Se disponen 68 kg de agua, 10,5 kg de urea y 59,5 kg de THPS (al 75%) y, a continuación, se agitan durante un espacio de tiempo de 5 horas a 95 hasta 98°C. La mezcla de reacción se enfría a continuación a una temperatura por debajo de 30°C y después de ello se añaden 0,5 kg de Hostapur™ SAS y 30 kg de amoníaco (al 25%). El valor del pH de la tanda de reacción se ajusta con amoníaco a un valor de 8, y se deja que la tanda de reacción reaccione durante 1 min. A continuación se introducen 21,3 kg de disolución de peróxido de hidrógeno (al 30%). El sólido obtenido (ignífugo) se separa a una temperatura de 40°C a través de un filtro de tambor y, a continuación, se

lava con una cantidad equivalente en volumen de agua y luego con una cantidad equivalente en volumen de HCl al 3% y, a continuación, con al menos una cantidad equivalente en volumen de agua. Se obtuvo un producto blanco con un contenido en sólidos de 35% en peso.

5 Los condensados oxidados, así producidos, a base de una sal de tetrakishidroxiálquilfosfonio con un compuesto nitrogenado se adecúan particularmente como ignífugos en un cuerpo moldeado celulósico.

Preferiblemente, como compuesto nitrogenado se emplea urea o amoníaco.

El compuesto de tetrakishidroxiálquilfosfonio es preferiblemente una sal de tetrakishidroximetilfosfonio.

10 La proporción del ignífugo en las fibras celulósicas hechas por el hombre, en forma de una fibra de viscosa o Lyocell, puede oscilar entre 5% en peso y 50% en peso, preferiblemente entre 10% en peso y 30% en peso, de manera particularmente preferida entre 15% en peso y 25% en peso, referido a la fibra. En el caso de una proporción demasiado baja, el efecto ignífugante es insuficiente, en el caso de proporciones situadas por encima del límite aconsejado, empeoran de manera excesiva las propiedades mecánicas de las fibras. Con estas proporciones se puede obtener una fibra celulósica hecha por el hombre ignífuga, que se caracteriza por que la resistencia en estado acondicionado asciende a 18 cN/tex hasta 50 cN/tex.

15 Adicionalmente, la fibra celulósica hecha por el hombre ignífugante puede contener además aditivos adicionales tales como colorantes o bactericidas.

20 La fibra celulósica hecha por el hombre de acuerdo con la invención cumple en el producto final (estructura plana textil), en el examen según la norma EN ISO 15025:2002 procedimiento B - ignición en el borde, los requisitos conforme a la clasificación de la norma EN ISO 14 116 (antigua EN 533) "índice 3 de propagación limitada de la llama".

En el procedimiento de ensayo según la norma EN ISO 15025:2002, una llama definida de un mechero fijo es dirigida durante 10 s sobre la superficie (procedimiento A) o el borde inferior (procedimiento B) de muestras textiles dispuestas verticalmente.

25 La propagación de la llama y la incandescencia residual así como la formación de desprendimientos de partículas y desprendimientos de partículas en llamas se han de retener.

Los requisitos en la norma EN ISO 14 116 para el "índice 3 de propagación limitada de la llama" son como siguen:

- en ninguna de las probetas la llama debe alcanzar el borde superior
- ninguna probeta debe emitir partículas en llama
- la incandescencia residual no debe propagarse de la parte de la probeta carbonizada a la no dañada
- 30 - el tiempo de post-combustión debe encontrarse por debajo de dos segundos

A partir de la fibra de acuerdo con la invención se puede hilar un hilo que puede continuar siendo elaborado para formar una estructura plana textil. La fibra de acuerdo con la invención puede utilizarse también para la preparación de materiales no tejidos.

35 La estructura plana textil o bien el material no tejido, producido a partir de la fibra de acuerdo con la invención, cumplió en el caso del examen según la norma EN ISO 15025:2002 procedimiento B - ignición en el borde, los requisitos conforme a la clasificación EN ISO 14 116 "índice 3 de propagación limitada de la llama".

40 El hilo, la estructura plana textil o el material no tejido que contiene la fibra celulósica hecha por el hombre, ignífugada de acuerdo con la invención, puede presentarse en mezcla con fibras de origen natural o sintético. Las fibras de origen natural o sintético pueden ser por sí mismas ignífugas inherentes o estar aprestadas de forma ignífuga. Ejemplos de ellas son poliésteres (ignífugados), modacril, para- y meta-poliaramidas, poliamidaimida (Kermel<sup>®</sup>), lana (ignífugada), polibencimidazol (PBI), polimida (P84<sup>®</sup>), poliamidas, poliamidas (ignífugadas), fibras acrílicas ignífugadas, fibras de melamina, poli(sulfuro de fenileno) (PPS), politetrafluoroetileno (PTFE), fibras de vidrio, algodón, seda, fibras de carbono, fibras de poliacrilonitrilo térmicamente estabilizadas y oxidadas (PANOX<sup>®</sup>) y fibras eléctricamente conductoras, así como mezclas de estas fibras.

45 Para la mezcladura con las fibras celulósicas hechas por el hombre ignífugas de acuerdo con la invención se adecúan particularmente fibras de para- y meta-poliaramida y/o polimida.

50 La finalidad de empleo de las fibras o mezclas de fibras de acuerdo con la invención que contienen las fibras de acuerdo con la invención son la vestimenta protectora de cualquier tipo tal como, p. ej., uniformes de bomberos, vestimenta protectora frente al contacto con masas fundidas de metales, ropa interior y partes de uniforme en el sector militar, superficies textiles en el sector público tales como, p. ej., cortinas y fundas de asientos, superficies

textiles en medios de transporte tales como, p. ej., asientos de aviones, de un material textil o capas externas o intermedias ignífugas consistentes en un material no tejido (bloqueadores del fuego), p. ej., para colchones.

Ejemplo 1:

5 A partir de una celulosa de haya (R18 = 97,5%) se preparó una viscosa de la composición 6,0% de celulosa/6,5% de NaOH bajo el empleo de 40% de CS<sub>2</sub>. A la viscosa con un valor gamma de hilatura de 62 y una viscosidad de 120 segundos de la caída de la bola se aportó dosificadamente un agente de modificación (2% de dimetilamina y 1% de polietilenglicol 2000, en cada caso referido a la celulosa), así como 22% referido a la celulosa del ignífugo según el Ejemplo de preparación 1, en forma de una dispersión al 12% en NMMO al 60%. La viscosa mixta se hiló con boquillas de 60 µm en un baño de hilatura de la composición 72 g/l de ácido sulfúrico, 120 g/l de sulfato de sodio y 10 60 g/l de sulfato de zinc, con una temperatura de 38°C, se estiró en un segundo baño (agua con 95°C) hasta 120% y se retiró a razón de 42 m/min. El tratamiento posterior (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido caliente/agua/desulfuración/agua/blanqueo/agua/avivamiento) tuvo lugar según métodos conocidos.

15 Las fibras secadas se elaboraron para formar un hilo de Nm 30, y éste se elaboró de nuevo mediante una tricotosa circular para formar una media tricotada con un peso por unidad de superficie de 200 g/m<sup>2</sup>. La media tricotada se sometió al ensayo de la llama vertical según la norma EN ISO 15025:2002 procedimiento B - ignición en el borde. Los resultados del ensayo de la llama se representan en la Tabla 3 y los datos de las fibras se representan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Título	Fuerza de tracción máxima acondicionada	Alargamiento de la fuerza de tracción máxima acondicionado
	Dtex	cN/tex	%
1	2,17	20,1	12,3

Ejemplo 2:

20 22%, referido a la celulosa del ignífugo según el Ejemplo de preparación 1 en forma de una dispersión al 12% en NMMO al 60%, se añadió a la suspensión (mezcla celulosa/NMMO acuoso) y se separó agua por evaporación para la preparación de una disolución de hilatura exenta de fibras de la composición 12% de celulosa/77% de NMMO/11% de agua. Como celulosa se empleó una celulosa alta alfa al sulfato.

25 La masa de hilatura se hiló según el proceso de hilatura en húmedo-seco conocido a una temperatura de hilatura de 110°C con ayuda de una boquilla de 100 µm en un baño de hilatura que contiene 25% de NMMO con una temperatura de 20°C para formar fibras de 2,2 dtex. Las fibras lavadas y secadas se elaboraron para formar una media tricotada como en el Ejemplo 1 y se sometieron al ensayo de la llama vertical según la norma EN ISO 15025:2002 procedimiento B - ignición en el borde. Los resultados del ensayo de la llama están representados en la Tabla 3 y los datos de las fibras están representados en la Tabla 2.

30 Ejemplo 3:

Se procedió como en el Ejemplo 2, pero se empleó un ignífugo según el Ejemplo de preparación 2. Los resultados del ensayo de la llama están representados en la Tabla 3 y los datos de las fibras están representados en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Rendimiento Ignífugo	Fuerza de tracción máxima acondicionada	Alargamiento de la fuerza de tracción máxima acondicionado
	% de la tanda	cN/tex	%
2	95,1	34,1	13,4
3	99,3	34,3	11,6

Tabla 3

Ejemplo	Contenido en fósforo	Comportamiento en combustión según EN ISO 15025:2002	
	%	S	Mm
1	2,1	0	186
2	2,2	0	69
3	2,5	0	7

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Fibras celulósicas de viscosa, modal o Lyocell con propiedades ignífugas permanentes, que contienen una sustancia ignífuga en forma de un condensado oxidado a base de una sal de tetrakis(hidroxi)alquilfosfonio con amoníaco y/o un compuesto nitrogenado que contiene uno o varios grupos amino, caracterizadas por que las fibras presentan una resistencia en estado acondicionado mayor que 18 cN/tex.
2. Fibras ignífugas según la reivindicación 1, caracterizadas por que el compuesto nitrogenado se elige del grupo de urea, amoníaco, tiourea, biuret, melamina, etilenurea, guanidina y dicianidamida.
3. Fibras ignífugas según la reivindicación 1 o 2, caracterizadas por que la sal de tetrakis(hidroxi)alquilfosfonio es preferiblemente una sal de tetrakis(hidroxi)metilfosfonio.
- 10 4. Fibras ignífugas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que la resistencia asciende a 18 cN/tex hasta 50 cN/tex.
5. Fibras ignífugas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas por que la fibra contiene aditivos adicionales tales como pigmentos de color o bactericidas.
- 15 6. Procedimiento para la producción de fibras de viscosa o bien modal ignífugas según una de las reivindicaciones 1 a 5 a partir de una masa de hilatura, que comprende las etapas
  - producción de una viscosa a partir de xantogenato de celulosa
  - bajo adición de un agente de modificación
  - adición de 5% en peso a 50% en peso, referido a la celulosa, de la sustancia ignífuga en forma de una dispersión acuosa del pigmento
- 20 - hilatura de la masa de hilatura a través de una boquilla de hilatura en un baño de hilatura
  - estiraje de los filamentos precipitados
  - tratamiento posterior mediante lavado, blanqueo, avivamiento
  - corte para formar fibras cortadas,
 caracterizado por que para la producción de las fibras
- 25 - el material celulósico empleado presenta un contenido en R-18 de 93-98%
  - el contenido en celulosa de la viscosa oscila entre 4 y 7%
  - la relación alcalina oscila entre 0,7 y 1,5
  - el empleo de sulfuro de carbono asciende a 36% en peso hasta 42% en peso referido a la celulosa
  - se añade a la viscosa entre 1% en peso y 5% en peso de un agente de modificación, referido a la celulosa
- 30 - el valor gamma de hilatura de la viscosa oscila entre 50 y 68, preferiblemente entre 55 y 58
  - la viscosidad de la hilatura asciende a 50 hasta 120 segundos de caída de la bola
  - la temperatura del baño de hilatura asciende a 34°C hasta 48°C
  - se emplean las siguientes concentraciones del baño de hilatura
    - o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 68-90 g/l
    - 35 o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 90-160 g/l
    - o ZnSO<sub>4</sub> 30-65 g/l
  - la retirada final del baño de hilatura tiene lugar con una velocidad entre 15 y 60 m/min.
- 40 7. Procedimiento para la producción de fibras de Lyocell ignífugas según una de las reivindicaciones 1 a 6 según el procedimiento de Lyocell, caracterizado por que antes de la extrusión de la masa de hilatura se añade una sustancia ignífuga y la proporción de la sustancia ignífuga en las fibras celulósicas oscila entre 5% en peso y 50% en peso, preferiblemente entre 10% en peso y 30% en peso, de manera particularmente preferida entre 15% en peso y 25% en peso.

8. Procedimiento para la producción de fibras de Lyocell ignifugadas según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la sustancia ignifugante, antes de la adición a la masa de hilatura o bien antes de la preparación de la dispersión, se lava con ácido y, a continuación, con agua.
9. Hilo que contiene una fibra ignifugada según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 5 10. Uso de una fibra ignifugada según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de una estructura plana textil o un material no tejido.
- 10 11. Estructura plana textil o bien material no tejido, que contiene una fibra ignifugada según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la estructura plana textil o bien el material no tejido cumple, en el caso del examen según la norma EN ISO 15025:2002 procedimiento B - ignición en el borde, los requisitos conforme a la clasificación EN ISO 14 116 "índice 3 de propagación limitada de la llama".
12. Hilo, estructura plana textil o bien material no tejido, que contiene una fibra ignifugada según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la fibra ignifugada se presenta en mezcla con fibras de origen natural o sintético.
- 15 13. Hilo, estructura plana textil o bien material no tejido según la reivindicación 12, caracterizado por que la mezcla comprende fibras que son por sí mismas ignifugantes inherentes o están aprestadas de forma ignifugante.
- 20 14. Hilo, estructura plana textil o bien material no tejido según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado por que la fibra ignifugada se presenta en mezcla con poliéster, modacril, para- y meta-aramidas, poliamidaimida, lana ignifugada, polibencimidazol, poliimida, poliamidas, poliamidas, fibras acrílicas ignifugadas, fibras de melamina, poli(sulfuro de fenileno), politetrafluoroetileno, fibras de vidrio, algodón, seda, fibras de carbono, fibras de poliacrilonitrilo térmicamente estabilizadas y oxidadas y fibras eléctricamente conductoras, así como mezclas de estas fibras.
15. Hilo, estructura plana textil o bien material no tejido, que contiene una fibra ignifugada según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la fibra ignifugada se presenta en mezcla con fibras de meta- o para-poliaramidas o bien poliimida.
- 25 16. Uso de un condensado oxidado a base de un compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio con al menos un compuesto nitrogenado como agente ignífugo en una fibra según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar del compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio al compuesto nitrogenado se encuentra en el intervalo de 1 : (0,05 a 2,0), preferiblemente de 1 : (0,5 a 1,5), de manera particularmente preferida de 1 : (0,65 a 1,2).
- 30 17. Uso según la reivindicación 16, caracterizado por que el compuesto nitrogenado se elige del grupo de urea, amoniaco, tiourea, biuret, melamina, etilenurea, guanidina y dicianidamida.
18. Uso según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado por que el compuesto nitrogenado es urea o amoniaco.
19. Uso según las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado por que el grupo hidroxialquilo de la sal de tetrakishidroxiálquifosfonio se elige de grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo.
- 35 20. Uso según las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado por que el compuesto de tetrakishidroxiálquifosfonio es una sal de tetrakishidroximetilfosfonio.